MODELLUNTERSUCHUNGEN ZUR KONDENSATION UND SPURENGASABSORPTION FÜR STATIONÄRE UND INSTATIONÄRE TROPFENSPEKTREN

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Geowissenschaften

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

ULRIKE WACKER

aus Neuwied

Frankfurt am Main

1984

MODELLUNTERSUCHUNGEN ZUR KONDENSATION UND SPURENGASABSORPTION FÜR STATIONÄRE UND INSTATIONÄRE TROPFENSPEKTREN

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Geowissenschaften

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

von

ULRIKE WACKER

aus Neuwied

Frankfurt am Main

1984

edruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Geowissenschaften
er Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main

Dekan:	Prof. Dr. H.-W. Georgii
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. F. Herbert
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H.R. Pruppacher
Tag der Promotion:	8. Juni 1984

ZUSAMMENFASSUNG

Eine detaillierte Simulation der Wolken- und Niederschlagsphysik erfordert die Modellierung der Kondensation und Spurengasabsorption ("Gas-scavenging") von Tropfen. In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der Atmosphäre in Bezug auf diese beiden Prozesse unter thermodynamischen und mikrophysikalischen Aspekten untersucht.

Ausgehend von den Prinzipien der Theorie der irreversiblen Prozesse läßt sich der phänomenologische Ansatz für die Aufnahme und Abgabe eines beliebigen Partialgases durch Tropfen analog zur Behandlung von chemischen Umwandlungsraten für nicht zu große Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht formulieren. Dabei wird die Aufnahmerate in Abhängigkeit von der Affinität zwischen der flüssigen Komponente im Tropfen und dem Partialgas der Umgebung beschrieben. Diese Bestimmungsgleichung berücksichtigt die zwischen Tropfen und Umgebung bestehende Temperaturdifferenz, die die Absorptionsraten der verschiedenen Gase miteinander koppelt. Unter Verwendung der Maxwell- oder Howell-Relation läßt sich der phänomenologische Koeffizient auf diffusive und gaskinetische Transportparameter zurückführen. Die Aufspaltung der Affinität in eine für alle Tropfen gültige Referenz- oder Bulk-Affinität und einen Korrekturterm zur Berücksichtigung spezieller Tropfeneigenschaften wie Größe und chemische Zusammensetzung erlaubt die Formulierung und Anwendung der phänomenologischen Gleichungen zur (quantitativen) Bestimmung von (integralen) Kondensations- und Absorptionsraten eines beliebigen Tropfenensembles.

Diese prinzipielle Vorgehensweise wird im Fall der alleinigen Kondensation ausführlich behandelt. Für gegebene Modellbedingungen lassen sich die spektralen und integralen phänomenologischen Koeffizienten explizit berechnen. Zur Auswertung des Ansatzes für die Absorptionsrate am Beispiel des SO_2 sind physico-chemische Wechselwirkungen zwischen dem Tropfen und seiner Umgebung sowie zwischen den Tropfenkomponenten untereinander zu berücksichtigen, die durch eine Vielzahl gekoppelter Differentialgleichungen beschrieben werden. Bei geeigneten Vereinfachungen (z.B. Vernachlässigung der Sulfat-Bildung) ist jedoch eine analytische Lösung möglich. Sie erlaubt die Simulation des zeitlichen Ablaufs des Gas-scavengings einschließlich der Definition und Berechnung der für die Gleichgewichtseinstellung charakteristischen Zeitkonstanten in Abhängigkeit der thermodynamischen Modellbedingungen. Bei simultaner Behandlung der Kondensation und Gas-Absorption resultieren Kopplungseffekte, die insbesondere in einer bzgl. H_2O untersättigten Atmosphäre Betrag und Vorzeichen der SO_2-Aufnahmerate entscheidend beeinflussen können.

Das Tropfenwachstum durch Kondensation verändert das Tropfenspektrum mit der Zeit. Zur Bestimmung der Entwicklung des Tropfenspektrums wird ein neues analytisch-numerisches Lösungsverfahren vorgestellt. Grundlage dieses gegenüber herkömmlichen rein numerischen Methoden verbesserten Verfahrens ist die Herleitung der exakten analytischen Lösung der Bilanzgleichung für die Tropfenverteilungsfunktion bei konstanten Umgebungsbedingungen. Erst die Auswertung der Lösung erfordert die Anwendung numerischer Hilfsmittel. Die Kenntnis der Zeitabhängigkeit des Tropfenspektrums ermöglicht die Berechnung der Kondensationsrate und der zugehörigen phänomenologischen Koeffizienten auch für instationäre Bedingungen.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
EINLEITUNG		1
Kap. I:	Kondensation von Wasserdampf an Tropfen	4
§ 1	Allgemeine Modellüberlegungen	4
§ 2	Bestimmung der Massenwachstumsrate aus der Theorie der irreversiblen Prozesse	7
§ 2.1	Verwendung der Gibbs-Gleichung im schwachen Nichtgleichgewicht	7
§ 2.1.1	Zur Thermodynamik offener Systeme	7
§ 2.1.2	Das thermodynamische Modell für einen einzelnen Tropfen	12
§ 2.1.3	Das thermodynamische Modell für ein Tropfenensemble	29
§ 2.2	Variation der Entropie um ihren Gleichgewichtswert	36
§ 3	Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten	43
§ 3.1	Die Schließungsbedingung	43
§ 3.2	Zerlegung der thermodynamischen Antriebsfunktion in Bulk- und Korrekturanteil	46
§ 4	Numerische Beispiele für die Kenngrößen des Tropfenwachstums	49
§ 5	Die Kondensationsrate	56
§ 5.1	Definition und Bedeutung der Kondensationsrate	56
§ 5.2	Formulierung des phänomenologischen Ansatzes	58
§ 5.3	Beispiele der Kondensationsgrößen für stationäre Tropfenspektren	59

		Seite
Kap. II:	Absorption und Desorption von SO_2 durch Tropfen	68
§ 1	Vorbemerkungen	68
§ 2	Massenwachstumsrate bei simultaner Aufnahme mehrerer Gaskomponenten	70
§ 2.1	Bestimmung der Wachstumsrate aus der Theorie der irreversiblen Prozesse	70
§ 2.2	Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten und Einführung der Bulk-Antriebsfunktion	81
§ 3	SO_2-Absorption durch H_2O-gesättigte Tropfen	89
§ 3.1	Die spektrale und integrale Absorptionsrate	89
§ 3.2	Chemische Prozesse im Tropfen	95
§ 3.3	Das prognostische Gleichungssystem	98
§ 4	Spezialfälle der SO_2-Absorption	103
§ 4.1	Charakteristische physico-chemische Verhältnisse im Tropfen	103
§ 4.2	Unbegrenzte SO_2-Aufnahme	105
§ 4.3	Berücksichtigung von gelöstem SO_2 und HSO_3^--Ionen	114
§ 4.3.1	Das Modell der SO_2-Absorption	114
§ 4.3.2	Fallbeispiele	120
§ 5	Simultane Aufnahme von SO_2- und H_2O-Gas	131
§ 5.1	Die spektralen und integralen Aufnahmeraten	131
§ 5.2	Fallbeispiele	139

		Seite
Kap. III:	Die zeitliche Änderung des Tropfenspektrums durch Kondensation	152
§ 1	Vorbemerkungen zur spektralen Kondensationsgleichung	152
§ 2	Das semi-analytische Lösungsverfahren	158
§ 2.1	Lösung der spektralen Kondensationsgleichung	158
§ 2.2	Die numerische Auswertung der Lösung	162
§ 3	Numerische Lösungsschemata	170
§ 3.1	Vorbemerkungen	170
§ 3.2	Vorgabe fester Klassengrenzen	171
§ 3.3	Zeitlich variable Klassengrenzen	173
§ 4	Beispiele zur Entwicklung von Tropfenspektren	176
§ 4.1	Die zeitliche Änderung von f(m,t) in Abhängigkeit der relativen Feuchte	176
§ 4.2	Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Modelle	184
§ 5	Die Kondensationsrate instationärer Tropfenspektren	186
LITERATURVERZEICHNIS		191
Anhang A:	Empirische Bestimmung der Tropfenwachstumsrate aufgrund diffusiver und gaskinetischer Transportprozesse	197
§ 1	Die Maxwell-Gleichung	197
§ 2	Die Howell-Gleichung	202
§ 3	Quantitative Bedeutung der Knudsen-, Howell- und Ventilationseffekte	205

		Seite
Anhang B:	Zur Bedeutung der Baro- und Thermodiffusion für den Wasserdampfdiffusionsfluß	208
Anhang C:	Gleichgewichtsbedingungen an der Tropfenoberfläche	215
Anhang D:	Lösung des prognostischen Gleichungssystems aus § II-4.3.1	224
Anhang E:	Interpretation der Kondensation als Koagulationsprozeß	228
§ 1	Allgemeine Überlegungen und Annahmen	228
§ 2	Der Kernel für die Koagulation eines Tropfens mit Wasserdampfmolekülen	230
§ 3	Anwendung in der kinetischen Bilanzgleichung	232

EINLEITUNG

Die Simulation der Wolken- und Niederschlagsphysik erfordert eine detaillierte Untersuchung des komplexen Lebenszyklus von Wolken. Hierzu gehört die Behandlung von Prozessen, die das Massen- und Temperaturfeld verändern, insbesondere der Wechselwirkungen von Wolken- und Regentropfen mit ihrer gasförmigen Umgebung durch Massen- und Wärmeaustausch. Die wichtigsten in diesem Zusammenhang zu berücksichtigenden Gase sind Wasserdampf, der beim Übergang in den Tropfen eine Phasenumwandlung erfährt (Kondensation), sowie Spurengase, die im Tropfen gelöst werden und dort zu Säure reagieren können. Die Bedeutung von Kondensation und Gasabsorption liegt in ihrem entscheidenden Einfluß auf den Massen- und Energiehaushalt sowie auf die zeitliche Entwicklung von Tropfenspektren im Anfangsstadium einer Wolke. Außerdem trägt die Spurengasaufnahme zur Bildung des Sauren Niederschlages bei und bewirkt das Auswaschen der Spurengase aus der Atmosphäre. Eine zufriedenstellende theoretische Behandlung dieser Phänomene darf sich nicht nur auf eine diagnostische Betrachtungsweise beschränken, sondern sollte auch den zeitlichen Verlauf von Kondensation und Gas-scavenging zum Gegenstand haben.

Die Massenaufnahme durch Tropfen ist mit einer Entropieproduktion verbunden. Ursache für den Ablauf solcher irreversibler Prozesse sind Abweichungen der Zustandsparameter des Systems von ihren Gleichgewichtswerten. Die thermodynamischen Flüsse, die die Inhomogenitäten ausgleichen, sind zunächst unbekannt und müssen parametrisiert werden. Dies ist ein Hauptanliegen der Theorie der irreversiblen Prozesse (siehe hierzu u.a. de Groot, 1960, Haase, 1963). In dieser Arbeit soll das System Wolkenluft untersucht werden, was eine vollständige Behandlung von Wolkenbildungsprozessen erfordert. Ziel der Überlegungen ist es, phänomenologische Ansätze für die (irreversiblen) Massenaufnahmeraten von Wasserdampf und Spurengasen durch Tropfen zu begründen.

Die numerische Simulation der Gasaufnahme durch Tropfen erfordert einen erheblichen Rechenaufwand; deshalb werden diese Prozesse in vielen Modelluntersuchungen als Quasi-Gleichgewichtsprozesse behandelt (vgl. z.B. Kondensation bei Kessler (1969) und SO_2-Absorption bei Jacobsen et al. (1982)). Bei einem derartigen Ansatz bleibt aber der irreversible Charakter der Prozesse unberücksichtigt, was zu einer in physikalischer Hinsicht unvollständigen Beschreibung und so zu einer fehlerhaften Simulation des Flüssigwassergehaltes und der Bildung von sauren Tropfen führt. In dieser Arbeit sollen auf thermodynamisch-mikrophysikalischer Grundlage Parametrisierungsansätze formuliert werden, die auch in umfangreichen dynamischen Modellen zur Beschreibung der Gasaufnahme praktikabel sind.

Zur Verdeutlichung der prinzipiellen Vorgehensweise bei der Modellierung der Absorption atmosphärischer Gase wird zunächst der wichtige Spezialfall behandelt, in dem der Tropfen nur Wasserdampf aufnehmen kann. Hieran läßt sich auch der Zusammenhang zwischen Kondensation und diffusiven sowie gaskinetischen Transportprozessen verdeutlichen, welche zur Bestimmung der zunächst noch offenen Koeffizienten in dem phänomenologischen Ansatz für die Massenwachstumsrate als Schließungsbedingung herangezogen werden.

Eine Verallgemeinerung dieses Konzeptes bietet die Möglichkeit, bei Kenntnis der erforderlichen kinetischen, thermodynamischen und ggf. chemischen Konstanten die Absorption beliebiger Gase zu untersuchen. Dabei stehen zwei Aspekte im Vordergrund, und zwar die Modellierung des zeitlichen Verlaufes der Gasabsorption einschließlich der Definition und Berechnung charakteristischer Zeitkonstanten sowie die Behandlung der simultanen Aufnahme mehrerer Gase.

Die in den Massen- und Energiebilanzen als Quellterme auftretenden integralen Kondensations- und Absorptionsraten berücksichtigen die Gasaufnahme durch sämtliche Tropfen des vorlie-

genden Tropfenspektrums. Hierbei handelt es sich ebenso wie bei den Aufnahmeraten einzelner Tropfen um irreversible Prozesse, zu deren Beschreibung ein phänomenologischer Ansatz erforderlich ist. Da das gesamte Tropfenensemble aber keine homogene Phase bildet, kann die Bestimmung dieser Parametrisierung nur auf indirektem Wege unter Verwendung der Ergebnisse für die spektralen Massenaufnahmeraten erfolgen.

Die integralen Aufnahmeraten hängen ganz entscheidend von dem aktuellen Tropfenspektrum ab, das sich aber mit der Zeit durch das Tropfenwachstum verändert. Die zeitliche Entwicklung der Tropfenverteilungsfunktion wird durch eine spektrale Bilanzgleichung beschrieben; selbst bei alleiniger Berücksichtigung der Kondensation ist eine rein numerische Lösung dieser nichtlinearen Advektionsgleichung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, die bisher nicht vollständig behoben werden konnten. Dieses Problem tritt in jedem Wolkenmodell auf, das die spektrale Zusammensetzung des Tropfenensembles erfaßt (vgl. z.B. Fitzgerald, 1974, Takahashi und Lee, 1978). Eine Verbesserung der Lösungstechnik setzt daher eine Vorgehensweise voraus, bei der die analytische Behandlung der Bilanzgleichung für die Verteilungsfunktion im Vordergrund steht. In dieser Arbeit soll ein neues analytisch-numerisches Lösungsschema entwickelt werden; das Verfahren besteht in einer exakten analytischen Lösung der Bilanzgleichung mit anschließender numerischer Auswertung der Lösungsfunktion.

Neben Kondensation und Absorption beeinflussen weitere komplexe physikalische Vorgänge den Lebenszyklus von Wolken. Da sich die Untersuchungen in dieser Arbeit auf den Prozess der Gasaufnahme durch Tropfen konzentrieren, werden sämtliche Vorgänge ausgeklammert, die mit der Dynamik, Koagulation, Keimbildung, Existenz der Eisphase, Strahlung etc. verbunden sind.

Kap. I: Kondensation von Wasserdampf an Tropfen

§ 1 Allgemeine Modellüberlegungen

Das zu untersuchende atmosphärische System ist ein vielkomponentiges ideales Gemisch aus den Gasen trockener Luft (Index O) und Wasserdampf (Index 1) sowie der flüssigen Wasserphase (Index 2, wenn die gesamte Wassermenge betrachtet wird), die sich aus Wolken- und Regentropfen unterschiedlicher Größe zusammensetzt. Trockene Luft und Wasserdampf sollen den Eigenschaften idealer Gase genügen, wobei trockene Luft als chemisch inertes Gas behandelt wird. Ein Masseaustausch kann in diesem System nur durch Phasenumwandlungen zwischen Wasserdampf und Tropfen erfolgen. Die Absorption und Desorption von Spurengasen durch Tropfen wird hier nicht betrachtet; sie ist Gegenstand der Überlegungen in Kap. II.

In diesem Kapitel soll das thermodynamische Verhalten einer ruhenden, kräftefreien Atmosphäre im Hinblick auf Phasenumwandlungen beschrieben werden. Die in diesem Zusammenhang auftretenden wesentlichen Größen sind die Massenänderung eines einzelnen Tropfens der Masse m durch Kondensation oder Verdunstung, die Tropfenwachstumsrate $\dot{m}$, und die Kondensationsrate J, die die Massenzunahme der gesamten flüssigen Komponente beschreibt. Beide Aufnahmeraten sind irreversible (thermodynamische) Flüsse und als solche zunächst noch offene Größen. Um $\dot{m}$ und J berechnen zu können, müssen diese Flüsse erst auf verfügbare Zustandsgrößen zurückgeführt werden.

Ziel der folgenden Überlegungen ist die Entwicklung von Bestimmungsgleichungen für die Flüsse $\dot{m}$ und J. Hierzu wird ein Berechnungsverfahren verwendet, das mit den Prinzipien der Theorie der irreversiblen Prozesse im Einklang steht; die auftretenden phänomenologischen Koeffizienten können nicht aus der Thermodynamik ermittelt werden, sondern erfordern eine zusätzliche Schließungsbedingung.

Thermodynamisch betrachten wir einen Wassertropfen der Masse m als eine homogene Phase, dem eindeutige Zustandsgrößen wie etwa das chemische Potential $\mu(m)$, die chemische Affinität bzgl. Wasserdampf a(m), der Sättigungsdampfdruck $p_{1eq}(m)$ usw. zugeordnet sind. Offensichtlich gilt dies jedoch nicht für die flüssige Komponente als Ganzes, da die Werte der Zustandsgrößen innerhalb des Tropfenspektrums, das die flüssige Komponente bildet, mehr oder weniger stark variieren. Dies hat zur Folge, daß die Kondensationsrate J nur durch eine spektrale Betrachtung der flüssigen Phase zu bestimmen ist.

Die Massenänderung eines Tropfens wird durch die thermodynamische Wechselwirkung mit seiner Umgebungsluft bestimmt. Wir nehmen an, daß das Gesamtsystem, bestehend aus dem Tropfen und seiner gasförmigen Umgebung, nach außen hin abgeschlossen ist, daß aber die beiden Untersysteme feuchte Luft und Tropfen untereinander Masse und Wärme austauschen können. Eine Massenwachstumsgleichung läßt sich für dieses Modell auf verschiedenen Wegen herleiten. Dem ersten Verfahren liegt die Annahme zugrunde, daß die Gibbs'sche Fundamentalgleichung auch im schwachen Nichtgleichgewicht gilt (§ 2.1). Bei der zweiten Methode wird die durch Variationen von Temperatur, Druck und Partialmassen hervorgerufene Abweichung der Entropie von ihrem Gleichgewichtswert mit Hilfe einer Reihenentwicklung bis zu quadratischen Gliedern berechnet (§ 2.2). Beide Verfahren setzen aber voraus, daß Phasenumwandlungen thermodynamisch analog zu chemischen Reaktionen beschrieben werden können. Dabei wird der Vorgang der Kondensation in der Weise behandelt, daß ein in den Tropfen eindringendes (austretendes) Wassermolekül unmittelbar der flüssigen (gasförmigen) Phase zugeordnet wird.

Das Tropfenspektrum wird durch eine kontinuierliche (Anzahldichte-) Verteilungsfunktion f(m) beschrieben, wobei f(m) dm die Zahl der Tropfen mit der Masse m pro Volumeneinheit im Massenintervall $[\, m,\ m+dm \,]$ angibt.

Anstelle einer kontinuierlichen Betrachtung ist auch eine Aufteilung des Spektrums in diskrete Klassenintervalle Δm_k möglich, wobei die k-te Klasse N_k Tropfen pro Volumeneinheit enthält:

$$N_k = \int_{m_k - \Delta m_k/2}^{m_k + \Delta m_k/2} f(m)\, dm \simeq f(m_k)\, \Delta m_k \tag{1.1}$$

Bei einer hinreichend feinen Aufteilung befinden sich in einer Klasse nur Tropfen derselben Größe; dann sind die zu den einzelnen Klassen gehörigen Tropfenkollektive mit den charakteristischen Massen m_k als eigenständige homogene Phasen oder Komponenten anzusehen. Unterscheidungsmerkmal der Tropfen aus einer Klasse gegenüber den anderen Klassen ist ihre Masse m_k in Analogie zum Atom- oder Molekulargewicht von chemisch unterschiedlichen Stoffen.

Im übrigen wird bei den Überlegungen in diesem Kapitel das Tropfenspektrum als allgemein bekannt und gegeben vorausgesetzt. In Kap. III werden wir uns eingehend mit der Verteilungsfunktion beschäftigen und dabei die Zeitabhängigkeit und die aus f(m) abzuleitenden Größen behandeln.

§ 2 Bestimmung der Massenwachstumsrate aus der Theorie der irreversiblen Prozesse

§ 2.1 Verwendung der Gibbs-Gleichung im schwachen Nichtgleichgewicht

§ 2.1.1 Zur Thermodynamik offener Systeme [+)]

Ein offenes System ist dadurch ausgezeichnet, daß es mit seiner Umgebung Masse austauschen kann. Änderungen der Partialmassen M_k eines n-komponentigen offenen Systems können daher außer durch im Innern stattfindende chemische Umwandlungen ($d_i M_k$) auch durch äußeren Stoffaustausch ($d_a M_k$) erfolgen. Dann gelten die Bilanzgleichungen für die Masse einer Komponente

(2.1.1.1) $$d M_k = d_a M_k + d_i M_k$$

und für die Gesamtmasse

(2.1.1.2) $$d M = \sum_k d_a M_k = d_a M \quad .$$

Diese Beziehung impliziert, daß interne Prozesse die Gesamtmasse aufgrund des Massenerhaltungssatzes nicht ändern,

(2.1.1.3) $$d_i M = \sum_k d_i M_k = 0 \quad .$$

In einem geschlossenen System erfolgen Massenänderungen ausschließlich durch interne Prozesse, und wir erhalten aus (2.1.1.1-3)

(2.1.1.4) $$\begin{cases} d M_k = d_i M_k \\ d M = 0 \quad . \end{cases}$$

Für ein offenes System sind die Zustandsgrößen eindeutig definiert, nicht aber die Begriffe Arbeit und Wärme, die

---

+) Zur Theorie offener Systeme siehe u.a. Haase (1963), Dufour und van Mieghem (1975), de Groot (1960).

durch Wechselwirkungen zwischen dem System und seiner Umgebung hervorgerufen werden. Man kann daher nur eine fiktive Arbeit dA definieren, die bei einer infinitesimalen Zustandsänderung an dem offenen System geleistet würde, wenn es abgeschlossen wäre. Im einfachsten Fall, wenn Arbeit nur durch Druckkräfte erfolgt, gilt:

(2.1.1.5) $$dA = -p\,dV.$$

Nach Haase (1963) beträgt die in einem offenen System zugeführte Wärme dQ

(2.1.1.6) $$dQ = dE - dA - \sum_K h_K\, d_a M_K$$

mit E : innere Energie

h_k: partielle spezifische Enthalpie.

Gleichung (2.1.1.6) ist der 1. Hauptsatz für ein offenes System und berücksichtigt explizit den Einfluß einer externen Massenzufuhr auf die Energiebilanz des Systems.

Wir betrachten nun ein System, wie es bei Haase (1963) beschrieben ist, das selbst aus p Teilsystemen α besteht, die untereinander Masse und Wärme austauschen können. Die Änderung der Partialmasse, dM_k^α, erfolgt durch

1. chemische Umwandlungen innerhalb des Untersystems α, $d_i M_k^\alpha$,
2. Masseaustausch mit dem Untersystem $\alpha \neq \alpha'$, $d_e M_k^{\alpha,\alpha'}$,
3. Masseaustausch mit der Umgebung des Gesamtsystems, $d_u M_k^\alpha$.

Vom Standpunkt des offenen Teilsystems α stellt der Masseaustausch mit den Untersystemem $\alpha \neq \alpha'$ ebenso einen externen Zu- oder Abfluß dar wie der Austausch mit der Umgebung des Gesamtsystems, so daß man unter Verwendung der Definitionsbeziehung für die Änderung von M_k^α durch Austausch mit allen anderen Untersystemem,

(2.1.1.7) $$d_e M_k^{\alpha} := \sum_{\substack{\alpha'=1 \\ (\alpha' \neq \alpha)}}^{p} d_e M_k^{\alpha,\alpha'} ,$$

und für den gesamten externen Massenfluß

(2.1.1.8) $$d_a M_k^{\alpha} = d_u M_k^{\alpha} + d_e M_k^{\alpha}$$

erhält. Es gelten folgende Massenerhaltungsbedingungen:

(2.1.1.9)
$$\begin{cases} \sum_{k=1}^{n} d_i M_k^{\alpha} = 0 \\ d_e M_k^{\alpha\alpha'} = - d_e M_k^{\alpha',\alpha} \qquad (\alpha \neq \alpha') \\ \sum_{\alpha,\alpha'=1}^{p} d_e M_k^{\alpha,\alpha'} = 0 \\ dM = \sum_{k,\alpha} (d_u M_k^{\alpha} + d_e M_k^{\alpha} + d_i M_k^{\alpha}) \\ \quad = \sum_{k,\alpha} d_u M_k^{\alpha} . \end{cases}$$

Wir wollen nun die Wärmebilanzgleichung für ein Teilsystem α betrachten. Der 1. Hauptsatz besagt, daß für die zugeführte Wärmemenge gilt:

(2.1.1.10) $$d Q^{\alpha} = dE^{\alpha} - dA^{\alpha} - \sum_{k=1}^{n} h_k^{\alpha} (d_u M_k^{\alpha} + d_e M_k^{\alpha}) .$$

Hierin ist die Änderung der inneren Energie dE bedingt durch den Austausch mit den übrigen Untersystemen sowie mit der Umgebung des Gesamtsystems:

(2.1.1.11) $$dE^{\alpha} = d_e E^{\alpha} + d_u E^{\alpha}$$

mit $$d_e E^{\alpha} = \sum_{\substack{\alpha'=1 \\ (\alpha' \neq \alpha)}}^{p} d_e E^{\alpha,\alpha'} .$$

Aus der Energieerhaltungsbedingung bei einem Austausch zwischen zwei Untersystemen folgt außerdem

(2.1.1.12) $$d_e E^{\alpha,\alpha'} = - d_e E^{\alpha',\alpha}$$

und mit (2.1.1.11)

(2.1.1.13) $$\begin{cases} \sum_{\alpha=1}^{P} d_e E^{\alpha} = 0 \\ d E = \sum_{\alpha=1}^{P} d_u E^{\alpha} = d_u E \end{cases} .$$

Die der Gleichung (2.1.1.11) entsprechende Beziehung für die zugeführte Wärme dQ^{α} lautet:

(2.1.1.14) $$d Q^{\alpha} = d_e Q^{\alpha} + d_u Q^{\alpha}$$

mit $$d_e Q^{\alpha} = \sum_{\substack{\alpha'=1 \\ (\alpha' \neq \alpha)}}^{P} d_e Q^{\alpha,\alpha'} .$$

In den folgenden Überlegungen beschränken wir uns auf den Spezialfall eines (thermisch, materiell und mechanisch) isolierten Systems mit konstantem Volumen V. Das bedeutet, daß keine Wechselwirkungen mit der Umgebung des Gesamtsystem möglich sind und deshalb gilt:

(2.1.1.15) $$d_u M_k^{\alpha} = 0 , \quad d_u E^{\alpha} = 0 , \quad d_u Q^{\alpha} = 0 .$$

Mit (2.1.1.15) können wir dann den 1. Hauptsatz für ein Untersystem α in der Form

(2.1.1.16) $$d_e Q^{\alpha} = d_e E^{\alpha} - d A^{\alpha} - \sum_{k=1}^{n} \mu_k^{\alpha} \, d_e M_k^{\alpha}$$

schreiben.

Wenn wir die infinitesimalen Änderungen "d" als zeitliche Änderungen interpretieren, läßt sich die mit dem Untersystem α' pro Zeiteinheit ausgetauschte Partialmasse, $dM_k^{\alpha,\alpha'}/dt$, als Massenfluß $J_k^{\alpha,\alpha'}$ von α' nach α definieren:

(2.1.1.17) $$J_k^{\alpha,\alpha'} := \frac{d_e M_k^{\alpha,\alpha'}}{dt} .$$

$J_k^{\alpha,\alpha'}$ ist positiv, wenn der Fluß von α' nach α gerichtet ist.

Analog zu (2.1.1.17) wird die pro Zeiteinheit ausgetauschte Wärme

(2.1.1.18) $$J_q^{\alpha\alpha'} := \frac{d_e Q^{\alpha,\alpha'}}{dt}$$

als Wärmefluß bezeichnet, der über (2.1.1.16) mit der ausgetauschten inneren Energie und Masse und der fiktiven Arbeitsleistung verknüpft ist. In der Literatur, z.B. bei Meixner und Reik (1959), wird J_q zur Unterscheidung von einem anders definierten Wärmefluß mitunter auch als "reduzierter Wärmefluß" bezeichnet.

§ 2.1.2 Das thermodynamische Modell für einen einzelnen Tropfen

Zur Bestimmung der Tropfenwachstumsrate $\dot{m}$ gehen wir von folgender Modellvorstellung aus (siehe Abb. 2.1.2.1): Wir betrachten ein gegenüber der Umwelt (thermisch, materiell und mechanisch) abgeschlossenes System mit konstantem Volumen, das aus zwei offenen Untersystemen besteht, dem idealen Gemisch aus trockener Luft und Wasserdampf (im folgenden durch "'" gekennzeichnet) und dem flüssigen Tropfen (im folgenden durch "*" gekennzeichnet). Da die gesamte flüssige Phase nur aus einem Tropfen besteht, erhält diese Komponente den Index 2. Für den Fall, daß in dem Tropfen weitere Substanzen vorhanden sind, nehmen wir an, daß diese Stoffe keinen Wechselwirkungen mit der Gasphase unterliegen, im Tropfen chemisch nicht reagieren, und daß der Tropfen als ideale Mischung angesehen werden kann.

Für den Masseaustausch zwischen den Untersystemen gelten folgende Bedingungen: Zwischen den beiden Untersystemen

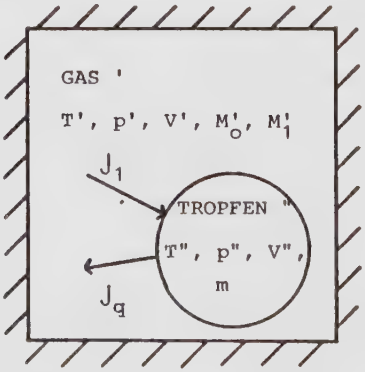


Abb. 2.1.2.1:
Schematische Darstellung des Modells zur Bestimmung der Massenwachstumsrate eines Tropfens, das aus den beiden Untersystemen Gas und Tropfen besteht.

findet nur ein Masseaustausch der H_2O-Komponenten statt; dieser Masseaustausch ist mit einer simultanen Phasenumwandlung (Kondensation oder Verdunstung) verbunden. Dadurch kann der Phasenübergang formal analog zu einem Diffusionsvorgang zwischen den Untersystemen behandelt werden.

Für unser Modell erhalten wir unter Verwendung der Gleichungen (2.1.1.7-9,11-13,15) die folgenden Erhaltungsbedingungen:

(2.1.2.1)
$$\begin{cases} M' = M_0' + M_1' \\ M_2' = 0, \; M_0' = \text{const.} \end{cases} \Bigg\} \; \begin{aligned} dM' &= dM_1' \\ &= d_e M_1' = d_e M_1'^{,''} \end{aligned}$$
$$M'' = m \qquad dM'' = dm = d_e m = d_e m^{'','}$$
$$M = M_0' + M_1' + m = \text{const.}, \quad dM = 0$$
$$dM_1 = -dm$$

(2.1.2.2)
$$E = E' + E'' = \text{const.} \qquad dE = 0$$
$$dE' = d_e E'^{,''} = -d_e E^{'','} = -dE''$$

(2.1.2.3)
$$dQ = d_u Q' + d_u Q'' = 0$$

(2.1.2.4)
$$V = V' + V'' = \text{const.} \qquad dV' = -dV''.$$

Für die Flüsse führen wir folgende Konventionen ein: Der Wärmefluß ist vom Tropfen (") zur Gasphase (') gerichtet, und es gilt gemäß (2.1.1.18,14):

(2.1.2.5)
$$J_q := J_q^{'',''} = \frac{d_e Q^{'',''}}{dt} = \frac{d_e Q'}{dt}.$$

Entsprechend erhalten wir für den Fluß von Wasserdampf von der Gasphase (') zum Tropfen (") unter Verwendung von (2.1.1.9,17, 2.1.2.1):

$$J_1 := J_1^{'\,''} = \frac{d_e m^{''\,'}}{dt} = \frac{dm}{dt} = -\frac{d_e H_1}{dt} \,. \tag{2.1.2.6}$$

Die Einführung dieses Flusses unterscheidet sich nicht von der Definition eines Diffusionsflusses zwischen zwei Untersystemen, so daß J_1 in formaler Analogie zu Diffusionsflüssen behandelt werden kann.

Die unbekannten Flüsse J_1 bzw. $dm/dt = \dot{m}$ und J_q beschreiben irreversible Transportvorgänge. Ihre Bestimmung ist Gegenstand der Theorie der irreversiblen Prozesse, die auf der Kenntnis der Entropieerzeugung basiert. Hierzu benötigen wir die Entropiebilanz der beiden Teilsysteme und des Gesamtsystems. Die Entropieänderung eines makroskopischen Systems durch infinitesimale Zustandsänderungen setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Sie kann durch einen Austausch des Systems mit seiner Umwelt erfolgen, wobei über die Richtung keine allgemeine Aussage möglich ist. Außerdem wird Entropie durch den Ablauf irreversibler Prozesse im Innern des Systems erzeugt; der 2. Hauptsatz der Thermodynamik besagt, daß dieser Anteil im Nichtgleichgewicht stets positiv ist und nur im Fall des Gleichgewichts verschwindet. Im folgenden wollen wir die Entropieerzeugung für unser Modell berechnen, die durch die irreversiblen Vorgänge des Tropfenwachstums und der Wärmeleitung verursacht wird.

Grundvoraussetzung zur Herleitung der Entropieerzeugung ist die Gibbs'sche Fundamentalgleichung im schwachen Nichtgleichgewicht:

$$T\,dS = dE - dA - \sum_{k=1}^{n} \mu_k \, dM_k \,. \tag{2.1.2.7}$$

Diese Voraussetzung impliziert aber auch, daß der Gültigkeitsbereich aller hieraus gezogener Schlüsse auf Vorgänge in Gleichgewichtsnähe begrenzt ist.

Die Anwendung der Gl. (2.1.2.7) auf die beiden Teilsysteme ergibt

$$(2.1.2.8)\quad \begin{cases} dS' = \dfrac{dE'}{T'} - \dfrac{dA'}{T'} - \dfrac{\mu_1'}{T'}\, dM_1' \\ dS'' = \dfrac{dE''}{T''} - \dfrac{dA''}{T''} - \dfrac{\mu_2''}{T''}\, dm\,. \end{cases}$$

Die Entropieänderung des Gesamtsystems lautet somit

$$(2.1.2.9)\quad \begin{cases} dS = dS' + dS'' \\ \quad = \dfrac{dE'}{T'} + \dfrac{dE''}{T''} - \dfrac{dA'}{T'} - \dfrac{dA''}{T''} - \dfrac{\mu_1'}{T'} dM_1' - \dfrac{\mu_2''}{T''}\, dm \end{cases}$$

bzw. bei Einführung der Erhaltungsbedingungen (2.1.2.1,2):

$$(2.1.2.10)\quad dS = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) d_e E' - \frac{dA'}{T'} - \frac{dA''}{T''} - \left(\frac{\mu_2''}{T''} - \frac{\mu_1'}{T'}\right) dm\,.$$

Aus (2.1.2.10) und unter Berücksichtigung der Bedingungen (2.1.1.15) für ein abgeschlossenes System erhält man die externe Entropieänderung $d_u S$,

$$(2.1.2.11a)\quad d_u S = \frac{d_u Q'}{T'} + \frac{d_u Q''}{T''} = 0\,,$$

sowie die Entropieproduktion $d_i S$,

$$(2.1.2.11b)\quad d_i S = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) d_e E' - \frac{dA'}{T'} - \frac{dA''}{T''} - \left(\frac{\mu_2''}{T''} - \frac{\mu_1'}{T'}\right) dm \geq 0\,,$$

wobei $d_i S$ gemäß dem 2. Hauptsatz eine positiv-semidefinite Größe ist.

Das Auftreten der Arbeitsterme dA', dA" in dem Ausdruck für $d_i S$ hat folgende Ursache: Das heterogene Gesamtsystem ist von einer starren Wand umgeben; daher können externe

Kräfte keine Deformationsarbeit leisten, selbst wenn in den Untersystemen Prozesse ablaufen, die zu Volumenänderungen der Teilbereiche führen. Die an dem Gesamtsystem reversibel geleistete Arbeit dA^a ist also verschieden von der Summe der an den einzelnen Untersystemen geleisteten Arbeit. Die Relation

$$dA^a = -\sum_\alpha p^\alpha dV^\alpha$$

gilt nur, wenn jeder Teilbereich von den anderen durch starre Wände, mit der Außenwelt jedoch durch eine bewegliche Wand verbunden ist; dann liegt aber kein mechanisch abgeschlossenes Gesamtsystem mit V=const. vor.+) In dem vorliegenden Fall ist der Druck in den Untersystemen verschieden; in der Praxis wird sich aber sehr rasch der Zustand des mechanischen Gleichgewichtes einstellen (Haase, 1963).

Um später die Einführung des Wärmeflusses J_q nach (2.1.1.18) zu ermöglichen, wollen wir nun in der Gleichung für die Entropieproduktion die ausgetauschte Energie d_eE' durch die zugeführte Wärme d_eQ' nach (2.1.1.16) ersetzen. Unter Berücksichtigung der Massenerhaltungsbedingungen (2.1.2.1) erhalten wir anstelle von (2.1.2.11) folgende Gleichung:

(2.1.2.12)
$$\begin{cases} d_iS = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\left(d_eQ' + dA' + h_1' d_e H_1'\right) - \frac{dA'}{T'} - \frac{dA''}{T''} \\ \qquad - \left(\frac{\mu_2'}{T''} - \frac{\mu_1'}{T'}\right) dm \\ \qquad = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) d_eQ' - \frac{dA' + dA''}{T''} \\ \qquad - \left(\frac{\mu_2'}{T''} - \frac{\mu_1'}{T'} + h_1'\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\right) dm \,. \end{cases}$$

Hierin ist zu beachten, daß die chemischen Potentiale μ_1', μ_2'' Funktionen von Druck und Temperatur der jewei-

---

+) Die Modellvorstellung eines adiabatischen, aber mechanisch offenen Systems wird bei de Groot (1960) verwendet.

ligen Untersysteme sind. Wir nehmen an, daß die Temperatur- und Druckunterschiede

$$\begin{cases} \Delta T = T'' - T' \ll T' \\ \Delta p = p'' - p' \ll p' \end{cases} \tag{2.1.2.13}$$

hinreichend klein sind, so daß sich der Ausdruck μ_2''/T'' in eine Reihe um T', p' bis zu Gliedern 1. Ordnung entwickeln läßt; dann gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_2^*(T'',p'')}{T''} &\approx \frac{\mu_2^*(T',p')}{T'} + \left(\frac{\partial(\mu_2''/T)}{\partial T}\right)_{T',p';\,p=\text{const.}} \Delta T \\ &\quad + \left(\frac{\partial(\mu_2''/T)}{\partial p}\right)_{T',p';\,T=\text{const.}} \Delta p \\ &= \frac{\mu_2^*(T',p')}{T'} - \frac{h_2''(T')}{T'^2}\Delta T + \frac{v_2^*}{T'}\Delta p\,. \end{aligned} \tag{2.1.2.14}$$

Das partielle spezifische Volumen von Wasser v_2'' in einer idealen Mischung ist identisch mit dem spezifischen Standardvolumen, das gleich dem spezifischen Volumen von reinem Wasser ist. Die Größen $\mu_2''(T'',p'')$ und $\mu_2''(T',p')$ beziehen sich auf dieselben Konzentrationen von Wasser im Tropfen. Denn die Einführung des chemischen Potentials von reinem Wasser bei T', p' als Referenzzustand ist nur für Molenbrüche n_2'' von H_2O möglich, die nahe bei 1 liegen, weil anderenfalls eine lineare Approximation von $\mu_2''(T'',p'',n_2'')$ um $n_2''=1$ nicht zulässig ist.

Es sollen nun die Arbeitsterme dA' und dA'' spezifiziert werden. Während in der Gasphase nur Expansionsarbeit durch Druckkräfte geleistet wird,

$$dA' = -p'\,dV', \tag{2.1.2.15}$$

muß in der Tropfenphase zusätzlich die Oberflächenarbeit berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} dA'' &= -p''\,dV'' + \sigma\,d\Omega'' \\ &= -(p'' - 2\sigma/r)\,dV''. \end{aligned} \tag{2.1.2.16}$$

Hierbei ist $\Omega''=4\pi r^2$ die Oberfläche des als kugelförmig angenommenen Tropfens und σ seine Oberflächenspannung. Unter Berücksichtigung des konstanten Gesamtvolumens (2.1.2.4), folgt mit (2.1.2.15,16) als differentielle Gesamtarbeit des Systems:

$$(2.1.2.17) \qquad dA' + dA'' = -(p'' - p' - 2\sigma/r)\, dV''.$$

Die Änderungen von Tropfenmasse und Tropfenvolumen sind aber nicht unabhängig voneinander. Wenn wir annehmen, daß die Volumenänderung bei konstantem T",p" erfolgt, besteht zwischen dV" und dm die Beziehung

$$(2.1.2.18) \qquad dV'' = v_2''\, dm \quad .^{+)}$$

Führen wir in (2.1.2.12) für d_iS die Relationen (2.1.2.13, 14,17,18) ein, so erhalten wir die Entropieerzeugung in der Form

$$(2.1.2.19) \qquad \begin{cases} d_iS = \dfrac{\Delta T}{T'^2}\, d_eQ' \\ \qquad - \left(\dfrac{\mu_2''(T',p') - \mu_1'}{T'} + (h_1' - l_2'')\dfrac{\Delta T}{T'^2} + \dfrac{2\sigma v_2''}{rT'} \right) dm \ , \end{cases}$$

worin entsprechend der Näherung (2.1.2.14) Glieder 2. und höherer Ordnung in ΔT und Δp vernachlässigt sind. Den Krümmungsterm $2\sigma v_2''/r$ fassen wir mit dem chemischen Potential des Tropfens zusammen,

$$(2.1.2.20) \qquad \mu_2''(T',p',r) := \mu_2''(T',p') + 2\sigma v_2''/r$$

und erhalten als chemische Affinität des Tropfens mit dem Radius r bzgl. Wasserdampf:

$$(2.1.2.21) \qquad a_{21}(T',p',r) = \mu_2''(T',p',r) - \mu_1'(T',p').$$

+) Die Einführung einer Relation zwischen dV" und dm ist nicht erforderlich, wenn wir mechanisches Gleichgewicht an der Tropfenoberfläche voraussetzen, also $p'' - p' - 2\sigma/r = 0$, weil dann der mit dV" verknüpfte Term in der Gleichung für d_iS verschwindet.

a_{21} läßt sich explizit in Abhängigkeit von der Temperatur T', dem Partialdampfdruck p_1' (mit $p_1'=p'\cdot n_1'$; n_1': Molenbruch des H_2O in der Gasphase) und dem Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf an der Tropfenoberfläche, p_{1eq}', berechnen. Aus den chemischen Potentialen

$$(2.1.2.22)\quad \begin{cases} \mu_1'(T',p',n_1') = \mu_1'^{+}(T') + R_1T'\ln p_1' \\ \mu_2''(T',p'',r) = \mu_2''^{+}(T',r) + v_2''(p'-p_0') + f(T',n_2'') \end{cases},$$

wobei die Anteile μ_1^+ und das Tropfenmischungspotential $f(T',n_2'')$ keine Funktionen des Druckes sind, folgt unter Verwendung der Gleichgewichtsbedingung

$$(2.1.2.23)\quad \begin{cases} a_{21eq} = 0 \\ = \mu_2''^{+}(T',r) + v_2''(p'-p_0') - \mu'^{+}(T') - R_1T'\ln p_{1eq}' + f(T',n_2'') \end{cases}$$

die Affinität a_{21} in der Form

$$(2.1.2.24)\quad a_{21} = R_1T'\ln\frac{p_{1eq}'}{p_1'}\ .$$

Um eine konsistente Beschreibung des Systems zu gewährleisten, ist die Krümmung bei der Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes p_{1eq}' in (2.1.2.24) zu berücksichtigen. +)

+) Es ist hier wichtig festzustellen, daß der Krümmungsterm $2\sigma v_2''/r$ nicht willkürlich in die Definition von $\mu_2''(T',p',r)$ und $a_{21}(T',p',r)$ in (2.1.2.20,21) einbezogen würde, aus denen a_{21} nach (2.1.2.24) folgt. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, daß unter der Voraussetzung des mechanischen Gleichgewichtes zwischen Tropfen und gasförmiger Umgebung die Drucke der beiden Phasen sich um den Wert $\Delta p=2\sigma/r$ unterscheiden, der durch die Krümmung der Tropfenoberfläche hervorgerufen wird. Um das Potential des Tropfens mit dem Krümmungsradius r, $\mu_2''(T',p',r)$, zu erhalten, muß das zu p gehörige Tropfenzusatzpotential $\Delta p\cdot v_2''$ zu $\mu_2''(T',p')$ addiert werden und es gilt:

$$\mu_2''(T',p',r) = \mu_2''(T',p') + \frac{2\sigma v_2''}{r} = \mu_2''^{+}(T',r) - (p' + \frac{2\sigma v_2''}{r}) - p_0' v_2''$$
$$= \mu_2''^{+}(T') + p' v_2'' - p_0' v_2'' = \mu_2''(T',p').$$

Hieraus folgt unmittelbar, daß dieser Ausdruck die Gibbssche Fundamentalbeziehung $(\partial\mu_2''/\partial p') = v_2''$ verifiziert. Ohne die Definitionsbeziehungen (2.1.2.20,21) müßte der Ausdruck $2\sigma v_2''/r$ in den folgenden Gleichungen explizit mitgenommen werden; dies liefert aber dasselbe Resultat, weil dann p_{1eq}' notwendigerweise auf eine ebene Oberfläche zu beziehen ist.

Zur Bestimmung von p'_{1eq} siehe Anhang C.

Für die Entropieproduktionsrate d_iS/dt erhalten wir aus (2.1.2.19) bei Verwendung von (2.1.2.5,6,20,21) nun den Ausdruck

(2.1.2.25) $$\frac{d_iS}{dt} = \frac{\Delta T}{T'^2} J_q - \left(\frac{a_{21}}{T'} + l_{21} \frac{\Delta T}{T'^2} \right) \dot{m} \geq 0$$

mit $l_{21} := h_1' - h_2''$: Phasenumwandlungswärme von H_2O +).

d_iS/dt ist nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik eine positiv-semidefinite Größe. Gl. (2.1.2.25) beinhaltet explizit, welche Prozesse in unserem Modell zur Entropieerzeugung des Systems beitragen; dies sind die Wärmeleitung und die Phasenumwandlungen, ausgedrückt durch die thermodynamischen Flüsse J_q und $\dot{m}$. Ursache für die beiden Phänomene sind Unterschiede in den thermodynamischen Zustandsgrößen bzw. die durch diese Unterschiede bedingten sog. thermodynamischen Kräfte X_j:

+) Die zur Herleitung von (2.1.2.25) verwendeten Gleichungen berücksichtigen nirgendwo die Tatsache, daß der Wasserdampf beim Übergang von System ' in System " kondensiert; einzige Ausnahme ist die Interpretation von l_{21} als Phasenumwandlungswärme. Wir wollen nun ein Gedankenexperiment durchführen. Hierzu nehmen wir an, daß das System " nur aus Wasserdampf besteht. Dann sind die beiden Enthalpien $h_1'(T')$, $h_1''(T')$ identisch, die Oberfläche des Systems " ist eben, $r = \infty$, und der Ausdruck $a_{21}/T' + l_{21}\Delta T/T'$ wird auf die Differenz der chemischen Potentiale von Wasserdampf bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, aber unterschiedlicher Partialdichte reduziert. Die aus (2.1.2.25) resultierende Gleichung

$$\frac{d_iS}{dt} = \frac{\Delta T}{T'^2} J_q - \frac{\mu_1'' - \mu_1'}{T'} \dot{m}$$

ist identisch mit derjenigen, die Massen- und Wärmediffusion unter den entsprechenden Modellbedingungen beschreibt (vgl. de Groot, 1960). Diese Analogie zeigt, daß Phasenumwandlungen und Massendiffusion in unserem Modell in derselben Weise beschrieben werden können; erst die Festlegung der Phase des Untersystems " entscheidet darüber, welcher dieser beiden Vorgänge im Einzelfall abläuft.

(2.1.2.26)
$$\begin{cases} X_q = \frac{\Delta T}{T^{12}} \\ X_m = -\left(\frac{a_{21}}{T^1} + \ell_{21}\frac{\Delta T}{T^{12}}\right) \\ X_m = X_m^* - \ell_{21} X_q \\ X_m^* = -\frac{a_{21}}{T^1} . \end{cases}$$

Gl. (2.1.2.25) hat die Struktur einer Bilinearform: Jeder Summand ist ein Produkt aus einer thermodynamischen Antriebskraft X_j und einem thermodynamischen Fluß J_j, der versucht, die Unterschiede in den Zustandsgrößen auszugleichen. Während die X_j gegeben sind, handelt es sich bei den Flüssen um bisher unbekannte Größen.

Die Entropieproduktion läßt sich als homogene Linearkombination in der Form

(2.1.2.27)
$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_j X_j J_j \geq 0$$

darstellen. Für den Fall $d_iS/dt=0$, im thermodynamischen Gleichgewicht, verschwinden Antriebskräfte und Flüsse gleichzeitig:

(2.1.2.28)
$$X_j = 0 \ , \ J_j = 0 \qquad \text{im Gleichgewicht.}$$

Es liegt daher nahe, einen eindeutigen funktionalen Zusammenhang zwischen den Antriebskräften und den noch offenen Flüssen anzunehmen, wobei im allgemeinen J_j von allen Kräften abhängen kann. Wir erhalten dann folgenden phänomenologischen Ansatz:

(2.1.2.29)
$$J_j = \sum_k L_{jk}^* \ f(X_k)$$

mit
$$J_j = 0 \ , \ f(X_k) = 0 \qquad \forall K \quad \text{im Gleichgewicht.}$$

Die Größen L^*_{jk} heißen phänomenologische Koeffizienten; sie hängen nicht mehr von den Antriebskräften ab, können aber noch Funktionen der thermodynamischen Zustandsgrößen sein. Außerdem gelten in Abhängigkeit von der Wahl der Funktionen $f(X_k)$ bestimmte Vorzeichenbedingungen, um die Ungleichung

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_{j,k} L^*_{jk} f(X_k) X_k \geqslant 0 \qquad (2.1.2.30)$$

zu erfüllen. Die mit den Nichtdiagonalkoeffizienten L^*_{jk}, $k \neq j$, gekoppelten Anteile bezeichnet man als Überlagerungsphänomene.

Für kleine Kräfte lassen sich die Funktionen $f(X_k)$ um den Gleichgewichtswert entwickeln, und es gilt näherungsweise

$$f(X_k) \simeq \left(\frac{\partial f}{\partial X_k}\right)_{X_k=0} X_k \,, \qquad (2.1.2.31)$$

wobei der Ausdruck $(\partial f/\partial X_k)_{X_k=0}$ unabhängig von der Kraft X_k ist. Dies führt zu linearen phänomenologischen Gleichungen:

$$J_j = \sum_k L_{jk} X_k \qquad (2.1.2.32)$$

mit $L_{jk} := L^*_{jk} \left(\frac{\partial f}{\partial X_k}\right)_{X_k=0}$: phänomenologischer Koeffizient.

Um der Gl. (2.1.2.30) entsprechenden Ungleichung

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_{k,j} L_{jk} X_k X_j \geqslant 0 \qquad (2.1.2.33)$$

zu genügen, müssen die Koeffizienten die beiden Relationen

$$\begin{cases} L_{jj} \geqslant 0 \\ L_{jj} L_{kk} - \frac{1}{4}(L_{jk} + L_{kj})^2 \geqslant 0 \end{cases} \qquad (2.1.2.34)$$

erfüllen.

Da sämtliche in dem System betrachteten Antriebskräfte invariant gegenüber einer Zeitumkehr sind, ist die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten gemäß dem Onsager-Theorem symmetrisch, und es gilt:

(2.1.2.35) $$L_{kj} = L_{jk} .$$

Der lineare phänomenologische Ansatz für den Wärmefluß J_q und die Tropfenwachstumsrate $\dot{m}$ lautet unter Berücksichtigung von (2.1.2.32,35,26):

(2.1.2.36) $$\begin{cases} J_q = L_{qq} \frac{\Delta T}{T^{12}} - L_{qm} \left(\frac{a_{21}}{T^1} + l_{21} \frac{\Delta T}{T^{12}} \right) \\ \dot{m} = L_{qm} \frac{\Delta T}{T^{12}} - L_{mm} \left(\frac{a_{21}}{T^1} + l_{21} \frac{\Delta T}{T^{12}} \right) . \end{cases}$$

Die Theorie der irreversiblen Prozesse liefert im Fall eines kontinuierlichen Systems einen skalaren Fluß, der die chemischen Reaktionen oder Phasenumwandlungen beschreibt, und einen vektoriellen Wärmefluß. Nach dem Curie'schen Prinzip dürfen aber nur Größen mit gleichem Transformationsverhalten gegenüber Drehungen im Raum verknüpft werden (de Groot und Mazur,1969), so daß der (skalare) chemische Fluß nicht durch den (vektoriellen) Temperaturgradienten und der (vektorielle) Wärmefluß nicht durch die (skalaren) Affinitäten angetrieben werden können.

In dem vorliegenden Modell werden jedoch nur skalare Temperaturdifferenzen und Wärmeflüsse betrachtet; in Übereinstimmung mit dem Theorem von Curie ist daher eine Kopplung mit den skalaren Größen der Phasenumwandlungsprozesse erlaubt. Darüberhinaus ist die skalare Natur aller betrachteten Phänomene die Voraussetzung dafür, daß die Antriebsfunktion für die Phasenumwandlungsprozesse X_m additiv die Kraft X_q enthält.

Bei dem Ansatz (2.1.2.36) muß sorgfältig zwischen den mit Diagonalkoeffizienten verknüpften Anteilen und den Überlagerungserscheinungen unterschieden werden. Eine von Null verschiedene Temperaturdifferenz bzw. X_q wird nämlich auch dann noch einen Phasenfluß antreiben, wenn wir sämtliche Überlagerungsphänomene vernachlässigen, d.h. mathematisch ausgedrückt, $L_{qm}=0$ setzen. Die Ursachen hierfür liegen in der Verwendung des Wärmeflusses J_q anstelle des Flusses der inneren Energie d_eE'/dt und der Separation von Einflüssen der Differenz der chemischen Potentiale bei gleicher Temperatur und gleichem Druck sowie den Differenzen ΔT und Δp selbst (vgl. 2.1.2.14).

Bei allen künftigen Überlegungen werden wir die Überlagerungsphänomene vernachlässigen.

Neben den linearen phänomenologischen Ansätzen für die Flüsse sind aber noch weitere funktionale Abhängigkeiten $f(X_k)$ möglich. Für den Fall fehlender Temperaturunterschiede läßt sich in der physikalischen Chemie aufgrund reaktionskinetischer Überlegungen ein exponentieller Ansatz herleiten, der in beliebigem Abstand vom Gleichgewicht gültig ist (Haase, 1963). Bei der Ableitung werden ideale Gasgemische oder ideal verdünnte Lösungen vorausgesetzt, die die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erlauben. Wenn wir annehmen, daß Phasenflüsse analog zu chemischen Reaktionsraten behandelt werden können, so erhalten wir unter der Bedingung der Isothermie folgenden exponentiellen Ansatz für $\dot{m}$:

(2.1.2.37) $$\dot{m} = - L_{mm} R_1 \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T'}\right)$$

mit R_1 : Gaskonstante von Wasserdampf

$L_{mm} \geqslant 0$.

Die Anwendung dieses Ansatzes ist aber nur für kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewicht zulässig, weil anderenfalls die Annahme der Gültigkeit der Gibbs-Gleichung (2.1.2.7) nicht mehr zutrifft.

Der Ansatz für $\dot{m}$ erfüllt zwei wesentliche Bedingungen:

1. Unter Verwendung der Ungleichung

(2.1.2.38) $$e^{-x} \geq 1-x$$

erhält man für $\Delta T=0$ eine positiv-semidefinite Entropieerzeugungsrate (2.1.2.25):

(2.1.2.39) $$\frac{d_i S}{dt} = L_{mm} R_1 \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T'}\right) a_{21} \geq L_{mm} \frac{a_{21}^2}{T'} \geq 0 .$$

2. Für hinreichend kleine Affinitäten a_{21} läßt sich Gl. (2.1.2.37) in eine Reihe bis zu Gliedern 1. Ordnung entwickeln, und wir erhalten wieder den linearen Ansatz (2.1.2.36):

(2.1.2.40) $$\dot{m} \simeq -L_{mm} \frac{a_{21}}{T'} \qquad \text{für kleine } a_{21};\ \Delta T = 0 .^{+)}$$

Aufgrund dieser beiden Eigenschaften nehmen wir an, daß die Wirkung der Affinität a_{21} auf die Tropfenwachstumsrate $\dot{m}$ in der exponentiellen Formulierung beschrieben wird, während der Wärmefluß J_q mit hinreichender Genauigkeit durch den linearen Ansatz (2.1.2.36) wiedergegeben wird.

Der allgemeine phänomenologische Ansatz für die irreversiblen Flüsse (2.1.2.29) sagt nichts über die mathematische Struktur der Funktion $f(X_k)$ aus. In unserem Modell, das die skalaren Antriebe der Affinität und Temperaturdifferenz simultan berücksichtigt, liegt es daher nahe, für

---

+) Die Beziehung (2.1.2.40) rechtfertigt die Verwendung desselben Symbols L_{mm} für die phänomenologischen Kondensationskoeffizienten in (2.1.2.36,37).

den Einfluß des Temperaturunterschiedes auf die Antriebsfunktion den linearen Ansatz beizubehalten und für den Einfluß der Affinität die exponentielle Formulierung zu wählen; die beiden Anteile der Antriebsfunktion $X_m = X_m^* - l_{21} X_q$ werden dann in unterschiedlicher Weise berücksichtigt, was zu einem gemischten Ansatz führt:

(2.1.2.41)
$$\begin{cases} J_q = L_{qq} \dfrac{\Delta T}{T'^2} \\ \dot{m} = -L_{mm} R_1 \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T'} + \dfrac{l_{21}}{R_1} \dfrac{\Delta T}{T'^2}\right) \end{cases}$$

mit $L_{mm}, L_{qq} \geqslant 0.$

Für diese Form des phänomenologischen Ansatzes gibt es keine weitere theoretische Begründung; sie erweist sich jedoch in der praktischen Anwendung als äußerst zweckmäßig. Es soll nun gezeigt werden, daß (2.1.2.41) die Bedingungen (2.1.2.29) und (2.1.2.30) erfüllt.

Im Falle des Gleichgewichtes verschwinden die Antriebsfunktionen X_q und X_m sowie X_m^*, und wir erhalten aus (2.1.2.41)

(2.1.2.42)
$$\begin{cases} J_q = 0 \\ \dot{m} = 0 \end{cases} \qquad \text{im Gleichgewicht.}$$

Zum Nachweis der Positiv-Definitheit der Entropieerzeugung führen wir eine Bedingung ein, die die Wachstumsrate $\dot{m}$ und den Wärmefluß J_q miteinander koppelt. Bei der Kondensation von Wasserdampf wird pro Zeiteinheit die latente Wärme $l_{21}\dot{m}$ frei und kommt dem Tropfen zugute. Wenn sich die Tropfentemperatur nicht ändern soll, d.h. unter der Voraussetzung stationärer Verhältnisse, muß diese Wärmemenge durch den Fluß J_q an die Umgebung abgegeben werden. Dies führt zu der Schließungsbedingung

(2.1.2.43) $$l_{21}\dot{m} = J_q \quad ,$$ +)

aus der sich die thermodynamische Antriebskraft $\Delta T/T'$ in Abhängigkeit von a_{21} folgendermaßen berechnen läßt:

(2.1.2.44) $$\frac{\Delta T}{T'^2} = \frac{l_{21}}{L_{qq}}\dot{m} = -\frac{L_{mm}}{1+H}\,\frac{l_{21}R_1}{L_{qq}}\left(1-e^{-a_{21}/R_1T'}\right)$$

mit $$H = \frac{L_{mm}}{L_{qq}}\,l_{21}^2 \geqslant 0$$ ++)

Wir erhalten aus (2.1.2.25) unter Verwendung von (2.1.2.41) folgende Relation:

$$\frac{d_iS}{dt} = L_{qq}\left(\frac{\Delta T}{T'^2}\right)^2 + L_{mm}R_1\left(1-e^{-a_{21}/R_1T'}+\frac{l_{21}}{R_1}\frac{\Delta T}{T'^2}\right)\left(\frac{a_{21}}{T'}+l_{21}\frac{\Delta T}{T'^2}\right)$$

$$= L_{qq}\left(\frac{\Delta T}{T'^2}\right)^2 + L_{mm}R_1^2\left(1-e^{-a_{21}/R_1T'}\right)(1-\alpha)\left[\frac{a_{21}}{R_1T'}-\alpha\left(1-e^{-a_{21}/R_1T'}\right)\right]$$

$$= L_{qq}\left(\frac{\Delta T}{T'^2}\right)^2 + L_{mm}R_1^2(1-\alpha)\left[\frac{a_{21}}{R_1T'}\left(1-e^{-a_{21}/R_1T'}\right)-\alpha\left(1-e^{-a_{21}/R_1T'}\right)\right]$$

$$\geqslant L_{qq}\left(\frac{\Delta T}{T'^2}\right)^2 + L_{mm}R_1^2(1-\alpha)\left[\frac{a_{21}}{R_1T'}\left(1-e^{-a_{21}/R_1T'}\right)-\left(1-e^{-a_{21}/R_1T'}\right)\right]$$

(2.1.2.45)

mit $$\alpha = \frac{L_{mm}}{L_{qq}}\,\frac{l_{21}^2}{1+H} = \frac{H}{1+H} < 1.$$

Unter Verwendung der Ungleichung (2.1.2.38) läßt sich das

+) Diese Bedingung folgt auch aus der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung in einem kontinuierlichen System, wenn man die zugrundeliegenden Annahmen, nämlich $W=0$, Stationarität, Vernachlässigung von Massendiffusion und äußeren Kräften, berücksichtigt. Die Einführung der Schließungsbedingung in (2.1.2.25) für d_iS/dt ist aber unzulässig, weil dort J_q und $\dot{m}$ unabhängige Flüsse sind.

++) Wenn man bei der Herleitung der Wachstumsgleichung die Temperaturdifferenz ΔT und den Wärmefluß J_q überall vernachlässigt, so beinhaltet dies die Annahme, daß bei dem Kondensationsvorgang keine Wärme frei wird; mathematisch ausgedrückt bedeutet dies $l_{21}=0$. Eine weitere Möglichkeit zur Gewährleistung von $\Delta T=0$ ist die Annahme eines unendlich großen Wertes von L_{qq}, der einen unendlich raschen Temperaturausgleich bewirkt. In beiden Fällen folgt $H=0$.

Vorzeichen von $d_i S/dt$ aus (2.1.2.45) durch eine Abschätzung bestimmen,

$$\frac{d_i S}{dt} \geqslant L_{qq}\left(\frac{\Delta T}{T^{12}}\right)^2 + L_{mm} R_1^2 (1-\alpha)\left[\frac{a_{21}}{R_1 T'} - \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T'}\right)\right]\left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T'}\right)$$

$$\geqslant L_{qq}\left(\frac{\Delta T}{T^{12}}\right)^2 + L_{mm} R_1^2 (1-\alpha)\left(\frac{a_{21}}{R_1 T'} - \frac{a_{21}}{R_1 T'}\right)\left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T'}\right)$$

$$= L_{qq}\left(\frac{\Delta T}{T^{12}}\right)^2 \geqslant 0,$$

(2.1.2.46)

wobei das Gleichheitszeichen jeweils im Gleichgewicht gilt. Damit ist bewiesen, daß der Ansatz (2.1.2.40) die Bedingung der Positiv-Definitheit der Entropieerzeugung im Nichtgleichgewicht erfüllt.

Die zusätzliche Einführung des Ausdruckes (2.1.2.44) in (2.1.2.41) liefert die Massenwachstumsrate eines Tropfens in der endgültigen Form

$$\dot{m} = -\frac{L_{mm}}{1+H} R_1 \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T}\right). \tag{2.1.2.47}$$

Die Untersuchungen in diesem § haben gezeigt, daß neben Massen- und Wärmediffusionsflüssen nun auch Phasenflüsse in geschlossener Form aus der Theorie der irreversiblen Prozesse hergeleitet werden können. Wie bei der Bestimmung aller irreversibler Flüsse sind aber auch hier die phänomenologischen Koeffizienten noch offene Größen, die nicht aus der Thermodynamik, sondern aus kinetischen Modellvorstellungen zu berechnen sind. Die vollständige Bestimmung der irreversiblen Flüsse $\dot{m}$ und J_q erfordert daher zwei Schließungsbedingungen; dieses Schließungsproblem ist Gegenstand der Ausführungen in § 3. Die Formulierung von $\dot{m}$ in (2.1.2.47) zeigt, daß eine strenge thermodynamische Behandlung über den Term H das Auftreten von Effekten voraussagt, die durch die Temperaturdifferenzen zwischen Tropfenoberfläche und Umgebung hervorgerufen werden. Im Zusammenhang mit dem Schließungsproblem läßt sich zeigen, daß diese Erscheinung mit den Howell-Effekten identisch ist.

§ 2.1.3 Das thermodynamische Modell für ein Tropfenensemble

In § 2.1.2 wurde die Tropfenwachstumsrate durch Untersuchung des Verhaltens eines einzelnen Tropfens bestimmt. In der Atmosphäre liegt jedoch ein Tropfenensemble aus N (unterschiedlichen) Tropfen vor, die gleichzeitig in Abhängigkeit von ihrer Größe und chemischen Zusammensetzung kondensieren oder verdunsten. Daher ist es erforderlich, die Überlegungen aus § 2.1.2 auf ein Tropfenspektrum auszudehnen. Hierzu wird das Spektrum entsprechend den Vorbemerkungen in § 1 in diskrete Klassen unterteilt, der Einfachheit halber aber jedem Tropfen eine eigene Klasse zugeordnet.

Das betrachtete System ist nach außen hin abgeschlossen und unterliegt denselben Annahmen wir in § 2.1.2; es besteht hier jedoch aus N+1 Untersystemen (vgl. Abb. 2.1.3.1). Das gasförmige Untersystem wird durch das Superskript "I" gekennzeichnet; die anderen Untersysteme repräsentieren

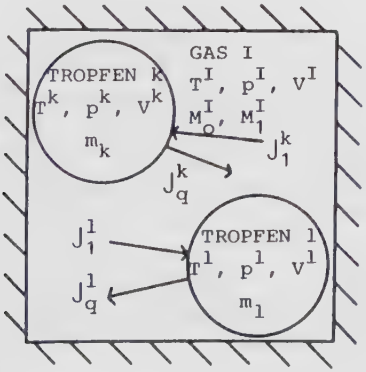


Abb. 2.1.3.1:
Schematische Darstellung des Modells zur Bestimmung der Wachstumsraten von N verschiedenen Tropfen, das aus dem Untersystem Gas und den N Untersystemen der Tropfen besteht.

jeweils einen Tropfen der Masse m_k und erhalten das Superskript k mit k=1,...N. Die Tropfenuntersysteme tauschen H_2O-Masse und Wärme in Form von Phasenflüssen $J_1^k=\dot{m}_k$ und Wärmeflüssen J_q^k mit der Gasphase aus; es sollen jedoch keine Wechselwirkungen zwischen den Tropfen untereinander stattfinden, was eine direkte gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Temperaturen T^k und Massen m_k ausschließt.

In diesem System gelten die folgenden Erhaltungsbedingungen für Masse (vgl. 2.1.1.9),

$$(2.1.3.1)\quad \begin{cases} M = M_0^I + M_1^I + \sum_{k=1}^{N} m_k = const.\,; & dM = 0 \\ & dM_1^I = d_e M_1^I = -\sum_{k=1}^{N} d_e m_k \\ M_0^I = const. & dM_1^{I,k} = -d_e m_k = -dm_k \end{cases}$$

Energie und Wärme (vgl. 2.1.1.11-15),

$$(2.1.3.2)\quad \begin{cases} E = E^I + \sum_{k=1}^{N} E^k = const.\,; & dE^I = d_e E^I \\ & \quad = \sum_{k=1}^{N} d_e E^{I,k} = -\sum_{k=1}^{N} d_e E^k \\ & d_e E^{I,k} = -d_e E^k \\ & dQ = d_u Q^I + \sum_{k=1}^{N} d_u Q^k = 0, \end{cases}$$

sowie die Bedingung des konstanten Gesamtvolumens:

$$(2.1.3.3)\qquad V = V^I + \sum_{k=1}^{N} V^k = const.\,; \qquad dV^I = -\sum_{k=1}^{N} dV^k \quad .$$

Die Flüsse, die den Massen- und Wärmetransfer beschreiben, sind der Massenfluß von Wasserdampf zum k-ten Tropfen,

$$(2.1.3.4)\qquad J_1^k := -\frac{d_e M_1^{I,k}}{dt} = \dot{m}_k$$

mit $$-J_1^I = \sum_{k=1}^{N} J_1^k \quad ,$$

und der Wärmefluß vom k-ten Tropfen in die Umgebung:

(2.1.3.5) $$\mathcal{J}_q^k := \frac{d_e Q^{I,k}}{dt} = - \frac{d_e Q^k}{dt}$$

mit $$\mathcal{J}_q^I = \sum_{k=1}^{N} \mathcal{J}_q^k .$$

Zur Bestimmung der unbekannten Flüsse J_1^k, J_q^k aus der Theorie der irreversiblen Prozesse benötigen wir die Entropiebilanz der Teilsysteme und des Gesamtsystems. Ausgehend von der Gibbs'schen Fundamentalgleichung im schwachen Nichtgleichgewicht lautet die Änderung der Entropie der N+1 Untersysteme analog zu (2.1.2.8)

(2.1.3.6) $$\begin{cases} dS^I = \frac{dE^I}{T^I} - \frac{dA^I}{T^I} - \frac{\mu_1^I}{T^I} dH_1^I \\ dS^k = \frac{dE^k}{T^k} - \frac{dA^k}{T^k} - \frac{\mu_1^k}{T^k} dm_k \quad , \; k = 1, \ldots N \end{cases}$$

und für das Gesamtsystem unter Verwendung der Erhaltungsbedingungen (2.1.3.1,2):

(2.1.3.7) $$\begin{cases} dS = dS^I + \sum_{K=1}^{N} dS^k \\ \quad = \sum_{K=1}^{N} d_e E^{I,k} \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^k}\right) - \frac{dA^I}{T^I} - \sum_{k=1}^{N} \frac{dA^k}{T^k} - \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{\mu_2^k}{T^k} - \frac{\mu_1^I}{T^I}\right) dm_k . \end{cases}$$

Die Entropieänderung dS nach (2.1.3.7) läßt sich für das abgeschlossene Gesamtsystem in zwei Anteile aufspalten, die mit der Umwelt ausgetauschte Entropie $d_u S$,

(2.1.3.8a) $$d_u S = 0,$$

und die im Innern des Systems irreversibel erzeugte Entropie $d_i S$,

(2.1.3.8b) $$d_i S = \sum_{k=1}^{N} d_e E^{I,k} \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^k}\right) - \frac{dA^I}{T^I} - \sum_{k=1}^{N} \frac{dA^k}{T^k} - \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{\mu_2^k}{T^k} - \frac{\mu_1^I}{T^I}\right) dm_k \geq 0,$$

die nach den 2. Hauptsatz positiv-semidefinit ist.

Zur Elimination von $d_e E^{I,k}$ verwenden wir den 1. Hauptsatz für die Gasphase in der Form (2.1.1.16):

$$(2.1.3.9) \qquad d\dot{Q}^I = d_e E^I - dA^I - h_1^I d_e M_1^I .$$

Der Arbeitsterm dA^I setzt sich zusammen aus den Anteilen, die von den N einzelnen Tropfenphasen an dem Untersystem I geleistet werden:

$$(2.1.3.10) \qquad dA^I = \sum_{k=1}^{N} dA^{I,k} .$$

Mit (2.1.3.1,2,10) erhalten wir dann den 1. Hauptsatz (2.1.3.9) in der Form

$$(2.1.3.11) \qquad \sum_{k=1}^{N} d_e Q^{I,k} = \sum_{k=1}^{N} d_e E^{I,k} - \sum_{k=1}^{N} dA^{I,k} + \sum_{k=1}^{N} h_1^I dm_k .$$

Da die Tropfen unabhängig voneinander sind, folgt hieraus die Beziehung

$$(2.1.3.12) \qquad d_e Q^{I,k} = d_e E^{I,k} - dA^{I,k} + h_1^I dm_k ,$$

die die Wechselwirkung zwischen dem Gas und den einzelnen Tropfen beschreibt. Damit läßt sich Gl. (2.1.3.8) für den irreversiblen Anteil der Entropieerzeugung umformen zu

$$(2.1.3.13) \quad \begin{cases} d_i S = \sum_{k=1}^{N} d_e Q^{I,k} \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^k}\right) - \sum_{k=1}^{N} \frac{dA^I + dA^k}{T^k} \\ \quad - \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{\mu_2^k}{T^k} - \frac{\mu_1^I}{T^I} \right) + h_1^I \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^k} \right) \Big) dm_k \geq 0 . \end{cases}$$

Das chemische Potential μ_2^k in (2.1.2.13) ist eine Funktion von Temperatur T^k und Druck p^k des Tropfens und läßt sich in 1. Näherung unter Berücksichtigung der Relationen

$$(2.1.3.14) \quad \begin{cases} \Delta T^k = T^k - T^I \ll T^I \\ \Delta p^k = p^k - p^I \ll p^I \end{cases}$$

entsprechend zu (2.1.2.14) wie folgt darstellen:

$$\frac{\mu_2^k(T^k,p^k)}{T^k} = \frac{\mu_2^k(T^I,p^I)}{T^k} - \frac{h_2^k}{(T^I)^2}\Delta T^k + \frac{\Delta p^k}{T^I} v_2^k \qquad (2.1.3.15)$$

mit v_2^k : spezifisches Volumen des Tropfens.

Die Arbeitsterme lauten für den k-ten Tropfen

$$\begin{cases} dA^k = -p^k dV^k + \sigma^k \, d\Omega^k \\ \quad = -(p^k - 2\sigma^k/r_k)\, dV^k \end{cases} \qquad (2.1.3.16a)$$

mit $\Omega^k = 4\pi (r^k)^2$: Oberfläche des k-ten Tropfens

σ^k : Oberflächenspannung des k-ten Tropfens,

und für die Gasphase in Verbindung mit (2.1.3.10)

$$dA^I = -p^I dV^I = \sum_{k=1}^{N} p^I dV^k = \sum_{k=1}^{N} dA^{I,k} \,, \qquad (2.1.3.16b)$$

woraus wegen der Unabhängigkeit der Tropfen untereinander mit (2.1.3.3) die Relation

$$dA^{I,k} = p^I dV^k \qquad (2.1.3.16c)$$

folgt. Diese Beziehungen stehen im Einklang mit der Definition der Arbeitsterme $dA^{I,k}$ in (2.1.3.10).

Die endgültige Form der Entropieerzeugung pro Zeiteinheit $d_i S/dt$ erhalten wir analog zu der Ableitung in § 2.1.2 aus Gl. (2.1.3.13) unter Verwendung von (2.1.3.4,5,14, 15,16), des Zusammenhanges zwischen Tropfenmasse und Volumen (vgl. 2.1.2.18),

$$dV^k = v_2^k \, dm_k \,, \qquad (2.1.3.17)$$

sowie der Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung in den Differenzen ΔT^k und Δp^k:

(2.1.3.18) $$\frac{d_i S}{t} = \sum_{k=1}^{N} J_q^k \frac{\Delta T}{(T^I)^2} - \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{a_{k1}}{T^I} + l_{21} \frac{\Delta T^k}{(T^I)^2} \right) \dot{m}_k \geq 0$$

mit $$a_{k1} = \mu_2^k(T^I, p^I, r_k) - \mu_1^I(T^I, p^I)$$

: chemische Affinität des k-ten Tropfens gegenüber Wasserdampf

$$\mu_2^k(T^I, p, r_k) := \mu_2^k(T^I, p^I) + 2\sigma^k v_2^k / r_k$$

: chemisches Potential des k-ten Tropfens mit dem Radius r_k

$$l_{21} = h_1^I - h_2^k \; (\neq f k t(r_k))$$

: Phasenumwandlungswärme von H_2O (Pruppacher und Klett, 1978).

Aus dieser Gleichung lassen sich die phänomenologischen Beziehungen zwischen den thermodynamischen Flüssen J_q^k, $\dot{m}_k$ und den thermodynamischen Antriebskräften

$$X_q^k = \frac{\Delta T^k}{(T^I)^2} \quad , \quad X_m^k = -\left(\frac{a_{k1}}{T^I} + l_{21} \frac{\Delta T^k}{(T^I)^2} \right) \quad , \quad k = 1, \ldots N,$$

herleiten, die im allgemeinen Fall die Überlagerungsphänomene zwischen Flüssen und Antriebskräften aller Tropfen beinhalten. Die Aussagen aus § 2.1.2 über die phänomenologischen Ansätze und Koeffizienten gelten unverändert.

Bei Vernachlässigung sämtlicher Überlagerungserscheinungen ergeben sich für jeden Tropfen des Ensembles die folgenden phänomenologischen Gleichungen für die irreversiblen Flüsse:

(2.1.3.19) $$\begin{cases} J_q^k = L_{qq,k} \dfrac{\Delta T^k}{(T^I)^2} \\ \dot{m}_k = -L_{kk} \left(1 - e^{-a_{k1}/R_1 T^I} + \dfrac{l_{21}}{R_1} \dfrac{\Delta T^k}{(T^I)^2} \right) \end{cases}$$

mit $$L_{qq,k}, L_{kk} > 0$$

Berücksichtigen wir zusätzlich die der Gl. (2.1.2.43) entsprechende Schließungsbedingung,

(2.1.3.20) $$l_{21} \dot{m}_k = J_q^k,$$

die den Zusammenhang zwischen der Kondensationsrate und dem Wärmefluß eines Tropfens beschreibt, so erhalten wir die Tropfenwachstumsrate in der Form:

(2.1.3.21) $$\dot{m}_k = -\frac{L_{kk}}{1+H_k} R_1 \left(1 - e^{-a_{k1}/R_1 T^I}\right)$$

mit $$H_k = \frac{L_{kk}}{L_{qq,k}} \mathcal{L}_{21}^2 \quad .$$

Die Gleichungen (2.1.3.19,21) liefern dasselbe Ergebnis wie (2.1.2.41,47) für den Fall, daß nur ein einzelner Tropfen betrachtet wird. Dies ist die Folge der Vernachlässigung sämtlicher Wechselwirkungen und Überlagerungsphänomene zwischen verschiedenen Tropfen. Wie in § 2.1.2 sind auch hier die phänomenologischen Koeffizienten $L_{qq,k}$ und L_{kk} noch offene Größen, die nur anhand zusätzlicher Schließungsbedingungen bestimmt werden können.

§ 2.2 Variation der Entropie um ihren Gleichgewichtswert

Die Herleitung der Tropfenwachstumsgleichung in §§ 2.1.2,3 basiert auf der Annahme der Gibbs-Gleichung. Es soll nun versucht werden, ohne diese Voraussetzung den irreversiblen Kondensationsprozeß zu beschreiben. Dazu betrachten wir die Variation der Entropie S um ihren Gleichgewichtswert S_o, die durch Änderungen der zu S konjugierten Zustandsgrößen hervorgerufen wird. Diese Vorgehensweise basiert auf den Ausführungen von de Groot (1960) und wurde in einem vereinfachten Modell unter den Nebenbedingungen konstanter Energien und Volumina der Teilsysteme in der Arbeit von Wacker und Herbert (1982) verwendet. Wie in § 2.1 gelten die Überlegungen nur für kleine Abweichungen der Zustandsgrößen von ihren Gleichgewichtswerten, d.h. im schwachen Nichtgleichgewicht.

Das zugrundeliegende Modell besteht aus einem Tropfen der Masse m und des ihn umgebenden Gasgemisches trockene Luft/Wasserdampf und ist identisch mit dem aus § 2.1.2. Eine Erweiterung auf ein Tropfenensemble analog zu § 2.1.3 ist möglich, soll aber hier nicht durchgeführt werden.

Zur Beschreibung des abgeschlossenen Gesamtsystems wählen wir als unabhängige Zustandsvariablen die innere Energie, das Volumen und die Partialmassen, weil sie einfachen Erhaltungsbedingungen unterliegen (vgl. 2.1.2.1,2,4):

$$
\left\{
\begin{array}{ll}
E = E' + E'' = const., & \Delta E' = -\Delta E'' \\
V = V' + V'' = const., & \Delta V' = -\Delta V'' \\
\left.
\begin{array}{l}
M = M_0' + M_1' + m = const. \\
M_0 = const.
\end{array}
\right\} & \Delta M_1' = -\Delta m .
\end{array}
\right. \tag{2.2.1}
$$

Wir betrachten nun thermodynamische Zustandsänderungen der beiden Untersysteme Gas und Tropfen aufgrund von Variationen der Größen $E'^{,"}$, $V'^{,"}$, M_1', m. Im thermodynamischen Gleichgewicht, in dem die Entropie ihren maximalen Wert annimmt, besitzen die unabhängigen Variablen die Gleichgewichtswerte $E_o'^{,"}$, $V_o'^{,"}$, $M_{1,o}'$, m_o; die Abweichungen im Nichtgleichgewicht sind gegeben durch

$$(2.2.2)\qquad \left\{\begin{aligned} \Delta M_1' &= M_1' - M_{1,o}' \\ \Delta m &= m - m_o \\ \Delta E'^{,"} &= E'^{,"} - E_o'^{,"} \\ \Delta V'^{,"} &= V'^{,"} - V_o'^{,"} \\ \Delta S'^{,"} &= S'^{,"} - S_o'^{,"} \\ \Delta S &= S - S_o \\ &= \Delta S' + \Delta S". \end{aligned}\right.$$

Im Gleichgewicht verschwinden die Abweichungen,

$$(2.2.3)\qquad \Delta M_1', \Delta m, \Delta E'^{,"}, \Delta V'^{,"}, \Delta S'^{,"}, \Delta S = 0,$$

und die Entropie ist lediglich eine Funktion der Gleichgewichtswerte der Variablen, nicht aber der Zeit:

$$(2.2.4)\qquad S_o'^{,"} = fkt(E_o'^{,"}, V_o'^{,"}, M_{1,o}' \text{ bzw. } m_o) \neq fkt(t).$$

Für hinreichend kleine Auslenkungen der unabhängigen Variablen aus der Gleichgewichtslage können die resultierenden Abweichungen der Entropie $\Delta S'^{,"}$ näherungsweise durch eine Reihenentwicklung um die Gleichgewichtswerte bis zu quadratischen Gliedern dargestellt werden:

$$\Delta S' = S'(E', V', M_1') - S_0'(E_0', V_0', M_{1,0}')$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S'}{\partial E'^2}\right)_0 \Delta E'^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S'}{\partial V'^2}\right)_0 \Delta V'^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S'}{\partial M_1'^2}\right)_0 \Delta M_1'^2$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 S'}{E' \partial V'}\right)_0 \Delta E' \Delta V' + \left(\frac{\partial^2 S'}{\partial E' \partial M_1'}\right)_0 \Delta E' \Delta M_1' + \left(\frac{\partial^2 S'}{\partial V' \partial M_1'}\right)_0 \Delta V' \Delta M_1',$$

(2.2.5a)

$$\Delta S'' = S''(E'', V'', m) - S_0''(E_0'', V_0'', m_0)$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S''}{\partial E''}\right)_0 \Delta E''^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S''}{\partial V''^2}\right)_0 \Delta V''^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S''}{\partial m^2}\right)_0 \Delta m^2$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 S''}{\partial E'' \partial V''}\right)_0 \Delta E'' \Delta V'' + \left(\frac{\partial^2 S''}{\partial E'' \partial m}\right)_0 \Delta E'' \Delta m + \left(\frac{\partial^2 S''}{\partial V'' \partial m}\right)_0 \Delta V'' \Delta m .$$

(2.2.5b)

Die Abweichung der Entropie des Gesamtsystems von ihrem Gleichgewichtswert lautet mit (2.2.1):

$$\Delta S = S - S_0 = (S' + S'') - (S_0' + S_0'')$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E'^2}\right)_0 \Delta E'^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V''^2}\right)_0 \Delta V''^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial m^2}\right)_0 \Delta m^2$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E' \partial V''}\right)_0 \Delta E' \Delta V'' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E' \partial m}\right)_0 \Delta E' \Delta m + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V'' \partial m}\right)_0 \Delta V'' \Delta m \leq 0.$$

(2.2.6)

Zur Berechnung der Entropieerzeugungsrate bilden wir die zeitliche Differentiation von (2.2.6):

$$\dot{\Delta S} := \frac{d\Delta S}{dt}$$

$$= \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E'^2}\right)_0 \Delta E' \dot{\Delta E}' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V''^2}\right)_0 \Delta V'' \dot{\Delta V}'' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m^2}\right)_0 \Delta m \dot{\Delta m}$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E' \partial V''}\right)_0 \Delta V'' \dot{\Delta E}' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V'' \partial E'}\right)_0 \Delta E' \dot{\Delta V}'' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m \partial E'}\right)_0 \Delta E' \dot{\Delta m}$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E' \partial m}\right)_0 \Delta m \dot{\Delta E}' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V'' \partial m}\right)_0 \Delta m \dot{\Delta V}'' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m \partial V''}\right)_0 \Delta V'' \dot{\Delta m}$$

$$= \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E'^2}\right)_0 \Delta E' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E' \partial V''}\right)_0 \Delta V'' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E' \partial m}\right)_0 \Delta m\right] \dot{\Delta E}'$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V''^2}\right)_0 \Delta V'' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V'' \partial E'}\right)_0 \Delta E' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V'' \partial m}\right)_0 \Delta m\right] \dot{\Delta V}''$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial m^2}\right)_0 \Delta m + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m \partial E'}\right)_0 \Delta E' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m \partial V''}\right)_0 \Delta V''\right] \dot{\Delta m} \geq 0. \quad (2.2.7)$$

Da wir ein abgeschlossenes Gesamtsystem betrachten, ist $\dot{\Delta}S$ die durch irreversible Vorgänge im Innern des Systems erzeugte Entropie.

Gl. (2.2.7) besteht aus einer Summe von Produkten thermodynamischer Änderungsraten oder Flüssen, $\dot{\Delta}E'$, $\dot{\Delta}V''$, $\dot{\Delta}m$, und konjugierten Funktionen, die wir als thermodynamische Antriebskräfte X_k bezeichnen:

$$(2.2.8a) \quad \begin{cases} X_{E'} := \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E'^2}\right)_0 \Delta E' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E' \partial V''}\right)_0 \Delta V'' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E' \partial m}\right)_0 \Delta m \\ X_{V''} := \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V''^2}\right)_0 \Delta V'' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V'' \partial E'}\right)_0 \Delta E' + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V'' \partial m}\right)_0 \Delta m \\ X_m := \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m^2}\right)_0 \Delta m + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m \partial E'}\right)_0 \Delta m + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial m \partial V''}\right)_0 \Delta V''. \end{cases}$$

Die Einführung der X_k in (2.2.7) führt zu der Gleichung für die Entropieerzeugungsrate in der Form

$$\dot{\Delta S} = X_{E'}\,\dot{\Delta E}' + X_{V''}\,\dot{\Delta V}'' + X_m\,\dot{\Delta m} \geqslant 0. \tag{2.2.9}$$

Zur Berechnung der Antriebskräfte ist es sinnvoll, ihre Definitionsbeziehung noch in einer anderen Formulierung einzuführen,

$$\begin{cases} X_{E'} := \left(\dfrac{\partial S}{\partial E'}\right)_{V'',m=\text{const.}} \\ X_{V''} := \left(\dfrac{\partial S}{\partial V''}\right)_{E',m=\text{const.}} \\ X_m := \left(\dfrac{\partial S}{\partial m}\right)_{E',V''=\text{const.}} \end{cases} \tag{2.2.8b}$$

aus der aber unter Verwendung von (2.2.6) erneut die Gleichungen (2.2.8a) folgen. Die Kräfte lassen sich mit Hilfe der Gibbs-Gleichung in der Form

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\Delta E' + \left(\frac{p''}{T''} - \frac{p'}{T'} - \frac{2\sigma}{rT''}\right)\Delta V'' - \left(\frac{\mu_2''}{T''} - \frac{\mu_1'}{T'}\right)\Delta m \tag{2.2.10}$$

nach (2.2.8b) explizit in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und chemischen Potentialen berechnen:

$$\begin{cases} X_{E'} = \dfrac{1}{T'} - \dfrac{1}{T''} \\ X_{V''} = \dfrac{p''}{T''} - \dfrac{p'}{T'} - \dfrac{2\sigma}{rT''} \\ X_m = \dfrac{\mu_2''}{T''} - \dfrac{\mu_1'}{T'} \,. \end{cases} \tag{2.2.11}$$

Um einen der Gl. (2.1.2.25) äquivalenten Ausdruck für die Entropieproduktion zu erhalten, müssen wir Gl. (2.2.9) weiter umformen. Wir verwenden den 1. Hauptsatz in der Form (2.1.1.16) in Verbindung mit (2.1.2.17), um $\dot{\Delta E}' = \dot{E}'$

durch die pro Zeiteinheit ausgetauschte Wärmemenge $\dot{Q}'$ zu ersetzen:

$$\dot{\Delta S} = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\dot{Q}' - \left(\frac{p''-p'-2\sigma/r}{T''}\right)\dot{\Delta V}'' - \left(\frac{\mu_2^*}{T''} - \frac{\mu_1'}{T'} + h_1'\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\right)\dot{\Delta m}. \tag{2.2.12}$$

Unter Verwendung derselben Annahmen und Definitionen wie in § 2.1.2.,

$$\begin{cases} \dot{V}'' \simeq v_2''\dot{m} \\ \Delta p = p''-p' \\ \Delta T = T''-T' \\ \frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \quad \text{(falls 1/T" in einem Produkt und nicht in einer Differenz auftritt)} \\ \text{Vernachlässigung von Gliedern 2. und höherer Ordnung in } \Delta T,\ \Delta p \\ \mu_2''(T'',p'') \simeq \mu_2''(T',p') - h_2''\frac{\Delta T}{T'^2} + \frac{v_2''}{T'}\Delta p \\ \mu_2^*(T',p',r) := \mu_2''(T',p') + 2v_2''\sigma/r \\ a_{21}(T',p',r) = \mu_2^*(T',p',r) - \mu_1'(T',p') \\ l_{21} = h_1' - h_2'', \end{cases} \tag{2.2.13}$$

und der Einführung der thermodynamischen Flüsse

$$\begin{cases} J_q = \dot{Q}' \\ \dot{m} = \dot{\Delta m} \end{cases} \tag{2.2.14}$$

gelangen wir zu der endgültigen Form der Entropieerzeugungsrate:

$$\dot{\Delta S} = \frac{\Delta T}{T'^2} J_q - \left(\frac{a_{21}}{T'} + l_{21}\frac{\Delta T}{T'^2}\right)\dot{m} \geqslant 0. \tag{2.2.15}$$

Aus dieser Gleichung folgen die phänomenologischen Ansätze für die irreversiblen Flüsse J_q und $\dot{m}$. Die zu diesem

Problem in § 2.1.2 im Anschluß an (2.1.2.25) ausgeführten Überlegungen gelten hier entsprechend und sollen deshalb nicht wiederholt werden. Als Resultat erhalten wir bei Vernachlässigung der Überlagerungserscheinungen

$$\text{(2.2.16)} \qquad \begin{cases} J_q = L_{qq} \dfrac{\Delta T}{T'^2} \\ \dot{m} = -\dfrac{L_{mm}}{1+H} R_1 \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T'}\right) . \end{cases}$$

Dieses Ergebnis ist identisch mit den Gleichungen (2.1.2.41,47), wobei in beiden Fällen die phänomenologischen Koeffizienten L_{qq} und L_{mm} noch offene Größen sind.

§ 3 Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten

§ 3.1 Die Schließungsbedingung

In § 2 wurden die Massenwachstumsrate $\dot{m}$ und der Wärmefluß J_q aus der Theorie der irreversiblen Prozesse hergeleitet. Beide Flüsse hängen jeweils von einem noch offenen phänomenologischen Koeffizienten ab, über den die Thermodynamik nichts aussagt. Zur vollständigen Bestimmung werden daher zwei zusätzliche Schließungsbedingungen benötigt.

Künftig werden - mit Ausnahme der Temperatur an der Tropfenoberfläche T_r - nur noch Zustandsgrößen der Gasphase benötigt. Da eine Unterscheidung zwischen den jeweiligen Größen der einzelnen Untersysteme und des Gesamtsystems nicht mehr erforderlich ist, wird von nun an das in § 2 zur Kennzeichnung der Gasphase verwendete Superskript "'" weggelassen.

Anhand von Überlegungen über diffusive und gaskinetische Transportprozesse in der Umgebung und an der Oberfläche des Tropfens lassen sich empirische Gleichungen für die Tropfenwachstumsrate und den Wärmefluß herleiten, in denen alle auftretenden Größen gegeben sind (vgl. Anhang A); zur Unterscheidung von den aus der Theorie der irreversiblen Prozesse folgenden Flüssen $\dot{m}$ und J_q werden sie durch "*" gekennzeichnet. Der Wärmefluß lautet:

(3.1.1a) $$J_q^* = 4\pi r L f_T \alpha_T (T_r - T) \quad .$$

Für die Tropfenwachstumsrate erhalten wir im Fall der Isothermie die sog. "Maxwell-Gleichung",

(3.1.1b) $$\dot{m}_M^* = 4\pi r D_1 f_V \alpha_1 \frac{p_{1eq}(T)}{R_1 T} \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T}\right) ,$$

bzw. bei Berücksichtigung von $T_r \neq T$ die sog. Howell-Gleichung"

(3.1.1c) $$\dot{m}_H^* = 4\pi r\, D_1 f_V \alpha_1 \frac{p_{1eq}(T)}{(1+H^*)R_1 T}\left(1-e^{-a_{21}/R_1 T}\right)$$

mit $$H^* = \ell_{21}^2 \frac{D_1 f_V \alpha_1 p_{1eq}(T)}{L f_T \alpha_T R_1^2 T^3}$$: Howell-Faktor.

Die in (3.1.1) auftretenden Symbole sind in Anhang A erklärt. Die Koeffizienten α_1, α_T, f_V, f_T beschreiben den Einfluß der Knudsen- und Ventilationseffekte auf die Massenwachstumsrate und den Wärmefluß.

Mit den beiden Schließungsbedingungen

(3.1.2a) $$J_q = J_q^*$$

(3.1.2b) $$\dot{m} = \dot{m}^*$$

lassen sich die phänomenologischen Koeffizienten L_{mm} und L_{qq} bestimmen. Aus (3.1.2a) folgt in Verbindung mit (2.1.2.41) und (3.1.1a):

(3.1.3) $$L_{qq} = 4\pi r L f_T \alpha_T T^2$$

L_{qq} ist direkt proportional zu der Fourier'schen Wärmeleitfähigkeit L; der Vorfaktor $4\pi r$ berücksichtigt die Geometrie der Tropfenoberfläche.

Zur Berechnung des Kondensationskoeffizienten L_{mm} gibt es zwei Möglichkeiten. Wenn wir Temperaturunterschiede zwischen Tropfen und Umgebung vernachlässigen, ist dies gleichbedeutend mit H=0. Dieser Bedingung entspricht die Maxwell-Gleichung (3.1.1b), so daß durch Gleichsetzen von (2.1.2.47) und (3.1.1b) gemäß (3.1.2b) folgt:

(3.1.4) $$L_{mm} = 4\pi r\, D_1 f_V \alpha_1 \frac{p_{1eq}(T)}{R_1^2 T}$$

Analog zu der Abhängigkeit zwischen L_{qq} und L ist also L_{mm} eine Funktion des Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf in Luft. Da ein Wasserdampftransport von der Umgebung zum Tropfen Voraussetzung für das Tropfenwachstum ist,

muß der diesen Vorgang regulierende Transportkoeffizient D_1 die Wachstumsrate beeinflussen.

Bei Berücksichtigung der Temperaturunterschiede verwenden wir die Wachstumsgleichung nach Howell. Dann ergibt sich aus (3.1.1c), (2.1.2.44,47) und (3.1.2b)

$$\frac{L_{mm}}{1+H} = \frac{4\pi r D_1 f_V \alpha_1 p_{1eq}}{(1+H)} \quad , \tag{3.1.5}$$

woraus erneut der Ausdruck (3.1.4) für L_{mm} und die Gleichheit der Faktoren H und H^* folgt:

$$H = H^* . \tag{3.1.6}$$

Da der Term $(1+H)^{-1}$ nicht von der chemischen Affinität abhängt und nur den Betrag, nicht aber das Vorzeichen von $\dot{m}$ beeinflußt, werden wir ihn künftig in den phänomenologischen Koeffizienten einbeziehen. Wir definieren daher den Koeffizienten L_m folgendermaßen:

$$L_m = \frac{L_{mm}}{1+H} \quad . \tag{3.1.7}$$

Die Gleichung für die Tropfenwachstumsrate läßt sich dann in der einfachen Form

$$\dot{m} = - L_m A \tag{3.1.8}$$

schreiben, worin die thermodynamische Antriebsfunktion

$$A = R_1 (1 - e^{-a_{21}/R_1 T}) \tag{3.1.9}$$

und der phänomenologische Koeffizient mit (3.1.5)

$$L_m = \frac{4\pi r D_1 f_V \alpha_1 p_{1eq}(T)}{(1+H) R_1^2 T} \tag{3.1.10}$$

berechenbare Größen sind.

Bei Verwendung der Koeffizienten L_m und L_{qq} aus (3.1.10,3) läßt sich die Tropfenwachstumsgleichung (2.1.2.47) in Abhängigkeit von thermodynamischen Bedingungen der Umgebung und speziellen Tropfeneigenschaften zahlenmäßig auswerten.

§ 3.2 Zerlegung der thermodynamischen Antriebsfunktion in Bulk- und Korrekturanteil

Die in der Tropfenwachstumsgleichung (2.1.2.47) auftretende Antriebsfunktion A (vgl. 3.1.9) ist abhängig von den Eigenschaften wie Größe und Zusammensetzung des jeweils betrachteten Tropfens. Im Hinblick auf praktische Anwendungen des phänomenologischen Ansatzes für $\dot{m}$, wie z.B. bei der Berechnung der Kondensationsrate eines Tropfenensembles in § 5, ist es zweckmäßig, A in eine Antriebsfunktion für Tropfen beliebiger Größe und Zusammensetzung und eine von den Tropfeneigenschaften abhängige Korrektur aufzuspalten.

Dazu führen wir mit

$$\text{(3.2.1)} \qquad \begin{cases} A_B := R_1 (1 - e^{-a_{21B}/R_1 T}) \\ \quad = R_1 (1 - RH), \end{cases}$$

worin $a_{21B} = R_1 T \ln (p_{1eq\infty}/p_1)$

$p_{1eq\infty}$: Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf über ebener Fläche reinen Wassers

$RH = \frac{p_1}{p_{1eq\infty}}$: relative Feuchte

bedeuten, die sog. "Bulk-Antriebsfunktion" ein, in der der Einfluß der Affinität a_{21B} zwischen reinem Wasser mit ebener Oberfläche und Wasserdampf wirksam ist.

Als Korrekturterm wählen wir

$$\text{(3.2.2)} \qquad \Delta A = - R_1 (1 - e^{\varphi/R_1 T})$$

mit $$\varphi := a_{21} - a_{21B} = R_1 T \ln \psi$$

$$\psi := \frac{p_{1eq}}{p_{1eq\infty}} .$$

ΔA beschreibt bei denselben Druck- und Temperaturwerten wie in der Umgebung den Einfluß der Krümmung und chemischen

Zusammensetzung des Tropfens auf die Antriebsfunktion. Der ψ-Term wird durch die Köhler-Kelvin-Effekte (siehe Anhang C) bestimmt. Offensichtlich ist bei verschwindendem Bulk-Antrieb, d.h. bei einer relativen Feuchte RH=100%, ΔA bis auf den multiplikativen Faktor ψ gleich der Antriebsfunktion A.

Den Zusammenhang zwischen A, A_B und ΔA erhalten wir aus (3.1.9,3.2.1,2):

(3.2.3) $$A = \frac{1}{\psi}\left(A_B + \Delta A\right).$$

Die Einführung von A_B und ΔA nach (3.2.3) in die Tropfenwachstumsgleichung (2.1.2.47) führt zu

(3.2.4) $$\dot{m} = -L_1\left(A_B + \Delta A\right)$$

mit dem Koeffizienten L_1, der unter Verwendung von (3.1.10) explizit berechnet werden kann:

(3.2.5) $$L_1 = \frac{L_m}{\psi} = \frac{4\pi r D_1 f_v \alpha_1 p_{1\infty}}{(1+H)\,R^2 T} .$$

Da der Korrekturterm ΔA genau wie L_1 eine Funktion der speziellen Tropfeneigenschaften ist, können wir ihn formal mit L_1 zusammenfassen,

(3.2.6) $$L_2 := -L_1 \Delta A,$$

so daß L_2 den Anteil der Tropfenwachstumsrate beschreibt, der nicht durch den Bulk-Antrieb verursacht wird. In der Wachstumsgleichung tritt dann formal nur noch eine Antriebsfunktion auf, die von den speziellen Tropfeneigenschaften unabhängig ist:

(3.2.7) $$\dot{m} = -L_1 A_B + L_2 .$$

An dieser Stelle soll daraufhingewiesen werden, daß die willkürliche Aufspaltung der Antriebsfunktion nach (3.2.3) sinnvoll ist. Statt dessen könnte man auch die Zerlegung

(3.2.8) $$A = A_B + \Delta A^*$$

mit $$\Delta A^* = - R_1 \frac{p_1}{p_{1eq\infty}} \left(1 - e^{-\varphi/R_1 T}\right)$$

wählen mit dem zugehörigen Koeffizienten $L_1 = L_m$. Allerdings hängt nun der Korrekturanteil ΔA^* linear von der relativen Feuchte ab, die die Bulk-Antriebsfunktion bestimmt. Die Aufspaltung (3.2.3) erweist sich jedoch als überlegen, weil in dem resultierenden phänomenologischen Ansatz (3.2.7) die beiden Antriebsfunktionen voneinander getrennt sind.

Die Einführung der Bulk-Antriebsfunktion steht im Einklang mit der Theorie der irreversiblen Prozesse, weil diese nur die Positiv-Definitheit der Entropieerzeugungsfunktion fordert, aber keinen speziellen Ansatz für die irreversiblen Flüsse vorschreibt. Aufgrund der Identität von (3.2.7) und (2.1.2.47) ist diese Bedingung erfüllt. Zugleich erhalten wir einen Koeffizienten L_1, der nach (3.2.5) positiv-definit ist; dagegen kann L_2 in Abhängigkeit von ΔA sein Vorzeichen wechseln.

§ 4 Numerische Beispiele für die Kenngrößen des Tropfenwachstums

Die phänomenologischen Ansätze für die Tropfenwachstumsrate (3.1.8) und (3.2.7) sollen nun anhand vorgegebener Modellbedingungen numerisch ausgewertet werden. Für die auftretenden Größen D_1, σ, λ, ν, L werden die Zahlenwerte nach Pruppacher und Klett (1978) verwendet.

Zunächst behandeln wir den phänomenologischen Ansatz (3.1.8):

$$\dot{m} = -L_m A .$$

Wir betrachten ruhende Tropfen, für die die Ventilationskoeffizienten f_V, f_T den Wert 1 annehmen. In Abb. 4.1 sind die berechneten Größen $\dot{m}$, a_{21} und L_m in Abhängigkeit von der Tropfenmasse für verschiedene Werte der relativen Feuchte bei den festen äußeren Modellbedingungen T=283K, p=900mb und der Salzmasse $m_s=1.1\text{x}10^{-15}$g NaCl dargestellt.

Für RH=99% (Abb. 4.1a) ist die Affinität der kleinsten Tropfen ($r \lesssim 2\text{x}10^{-5}$cm) negativ, weil der Effekt der relativ hohen Salzkonzentration den Einfluß von Krümmung und Untersättigung übertrifft. Dagegen ist die Köhler-Kelvin-Korrektur von Tropfen mit einem Radius $r \gtrsim 7\text{x}10^{-5}$cm so klein, daß a_{21} im wesentlichen durch die relative Feuchte der Umgebung bestimmt wird und mit zunehmendem Tropfenradius sehr schnell einem konstanten Wert zustrebt. Der Koeffizient L_m ist seiner Definition gemäß stets positiv; in dem Bereich $r \gtrsim 7\text{x}10^{-5}$cm steigt er nahezu linear mit r an, während für kleinere Tropfen die Radienabhängigkeit der Knudsen- und Howell-Faktoren von Bedeutung ist (vgl. Abb. A-3.1) und eine Abhängigkeit $L_m \sim r^{\gamma}$ mit $\gamma = \gamma(r) > 1$ hervorruft. Die Wachstumsrate $\dot{m}$ wechselt gleichzeitig mit der Affinität das Vorzeichen; ihr Betrag steigt für große verdunstende Tropfen parallel zu L_m an. +)

+) Die Wahl des Massenakkommodationskoeffizienten α_1 (vgl. § A-3) beeinflußt L_m und $\dot{m}$. Die Verwendung von α_1=0.036 liefert für die kleinsten Tropfen Beträge von $\dot{m}$, die etwa um das 10-fache geringer sind als in dem vorliegenden Beispiel, wobei mit zunehmender Tropfengröße die Unterschiede verschwinden. Die Nullstellen bleiben unverändert.

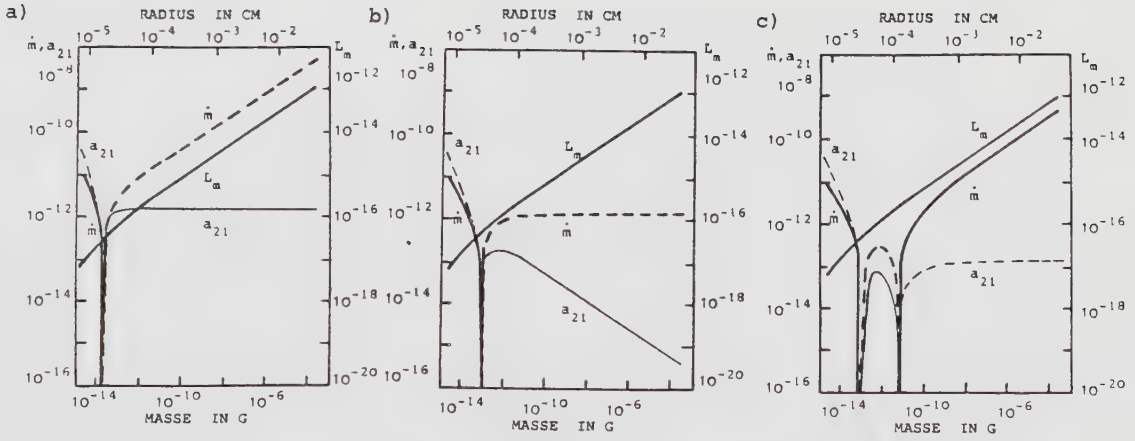


Abb. 4.1:

Wachstumsrate $\dot{m}$ in g/s, chemische Affinität a_{21} in $10^{-19} cm^2 s^{-2}$ und phänomenologischer Koeffizient L_m in g s K cm^{-2} für T=283K, p=900mb, $m_s = 1.1 \times 10^{-15}$g NaCl und

a) RH=99%, b) RH=100%, c) RH=100.1%.

(——— : positive Werte; - - - : negative Werte; dicke Linie: $\dot{m}$, L_m; dünne Linie: a_{21})

In dem Fall RH=100% (Abb. 4.1b) verschwindet die Bulk-Affinität, und a_{21} gibt den Verlauf der Korrektur φ wieder. Der Vorzeichenwechsel liegt bei $r \approx 2.7 \times 10^{-5}$cm. Für größere Tropfen bleibt a_{21} positiv; ihr Wert nimmt aber mit wachsendem r rasch ab, weil der Einfluß der Köhler-Kelvin-Korrektur immer geringer wird. Wegen der Unabhängigkeit des phänomenologischen Koeffizienten von der Antriebsfunktion erhalten wir für L_m dieselben Werte wie im 1. Beispiel. Die Wachstumsrate ist für die kleinsten Tropfen positiv und nimmt für die größeren einen nahezu konstanten, schwach negativen Wert an.

Für RH=100.1% weisen a_{21} und $\dot{m}$ je zwei Nullstellen auf, die die Bereiche mit überwiegendem Einfluß des Lösungseffektes ($r < 3.2 \times 10^{-5}$cm), der Krümmungskorrektur (3.2×10^{-5}cm $< r < 10^{-4}$cm) und der Übersättigung ($r > 10^{-4}$cm) trennen. Die Radienabhängigkeit von a_{21} und $\dot{m}$ ist für große Tropfen ähnlich wie im Fall RH=99%, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen.

Es sollen nun Modellrechnungen für den Ansatz (3.2.7)

$$\dot{m} = - L_1 A_B + L_2$$

diskutiert werden. In der Abb. 4.2 sind $\dot{m}$, L_1 und L_2 als Funktion der Tropfengröße für ruhende Tropfen bei T=283K, p=900mb und $m_s = 1.1 \times 10^{-15}$g NaCl dargestellt; Änderungen dieser Modellbedingungen werden in den jeweiligen Beispielen ausdrücklich erwähnt.

In Abb. 4.2a beträgt die relative Feuchte RH=99%; dies entspricht einer Bulk-Affinität von $a_{21B} = 1.3 \times 10^{7}$cm^{2}s^{-2} und einer Bulk-Antriebsfunktion von $A_B = 4.6 \times 10^{4}$cm^{2}s^{-2}K^{-1}. Da dieselben Modellbedingungen wie in Abb. 4.1a verwender werden, sind die beiden $\dot{m}$-Kurven identisch. L_1 und L_m sind gemäß (3.2.5) über die Größe $\psi = p_{1eq}/p_{1eq\infty}$ miteinander gekoppelt; der Wert von ψ weicht nur für die

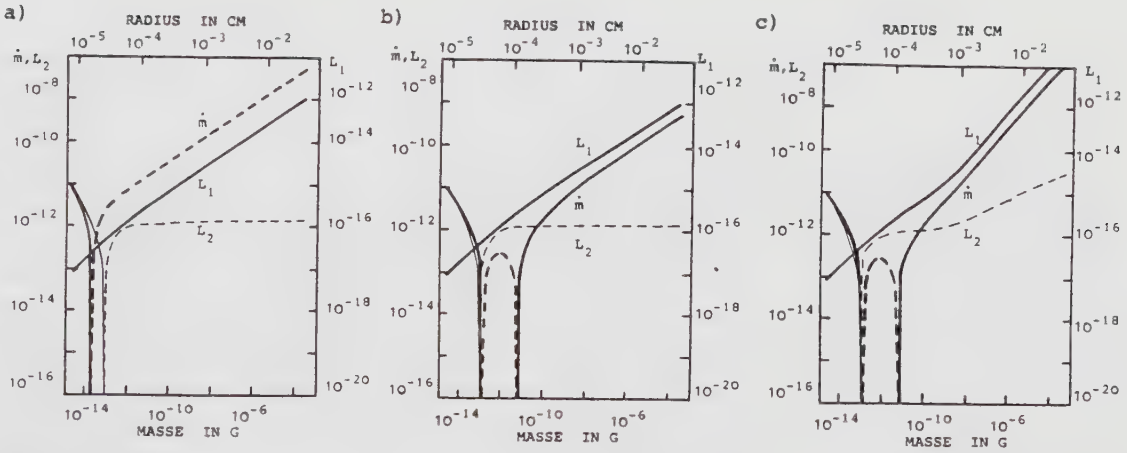


Abb. 4.2:

Tropfenwachstumsrate $\dot{m}$ in g/s und phänomenologische Koeffizienten L_1 in g s K cm^{-2}, L_2 in g/s als Funktion der Tropfengröße für p=900mb:

a) RH= 99.0%, T=283K, m_s=1.1x10^{-15}g NaCl, ohne Ventilation

b) RH=100.1%, T=283K, m_s=1.1x10^{-15}g NaCl, ohne Ventilation

c) RH=100.1%, T=283K, m_s=1.1x10^{-15}g NaCl, mit Ventilation

(——— : positive Werte; - - - : negative Werte; dicke Linie: $\dot{m}$, L_1; dünne Linie: L_2)

kleinsten Tropfen zufolge der Lösungs- und Krümmungseffekte deutlich von 1 ab, so daß in diesem Bereich Abweichungen zwischen L_m und L_1 auftreten. Der Korrekturkoeffizient berücksichtigt Köhler-Kelvin-Effekte, die positive L_2-Werte für Tropfen mit $r \lesssim 2.7 \times 10^{-5}$cm hervorrufen; für große Tropfen strebt L_2 asymptotisch gegen einen Grenzwert, der nahezu unabhängig von dem vorgegebenen Salzgehalt ist. Vergleicht man die Werte von $\dot{m}$ und L_2, die in derselben Einheit aufgetragen sind, so kann man Bereiche erkennen, in denen L_2 dominiert, aber auch solche, in denen L_2 gegenüber dem Bulk-Term $L_1 A_B$ vernachlässigbar klein ist. Für Tropfen kleiner als $r \approx 10^{-4}$cm besitzt L_2 einen entscheidenden Einfluß und kann sogar das Vorzeichen von $\dot{m}$ ändern; wenn die Tropfenmasse in der Größenordnung der Salzmasse liegt, wird $\dot{m}$ fast ausschließlich durch diesen Korrekturterm bestimmt. Der Einfluß von L_2 auf $\dot{m}$ nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Tropfengröße ab, während dem Bulk-Term wachsende Bedeutung zukommt.

Aufgrund ihrer Unabhängigkeit von der Bulk-Antriebsfunktion bleiben L_1 und L_2 bei Variation der relativen Feuchte unverändert. Eine Erhöhung auf RH=100.0% bewirkt das Verschwinden des Bulk-Terms $L_1 A_B$ mit der Konsequenz, daß die Wachstumsrate gleich L_2 ist.

Bei RH=100.1% (Abb. 4.2b; $a_{21B}=-1.3 \times 10^6 cm^2 s^{-2}$, $A_B=-4.6 \times 10^3 cm^2 s^{-2} K^{-1}$) lassen sich wie in Abb. 4.1c die Bereiche mit jeweils dominierendem Lösungs-, Krümmungs- und Übersättigungseinfluß auf $\dot{m}$ unterscheiden. An dieser Stelle soll zum Vergleich ein Beispiel betrachtet werden, bei dem die Tropfen mit ihrer Sedimentationsgeschwindigkeit fallen (Abb. 4.2c). Entsprechend der Radienabhängigkeit des Ventilationskoeffizienten (vgl. Abb. A-3.1) bleiben kleine Tropfen nahezu unbeeinflußt, während alle drei Kurven für große Tropfen erheblich steiler ansteigen als im Fall ruhender Tropfen. Die zur Beschreibung der Ventilations-, Knudsen- und Howell-Effekte eingeführten

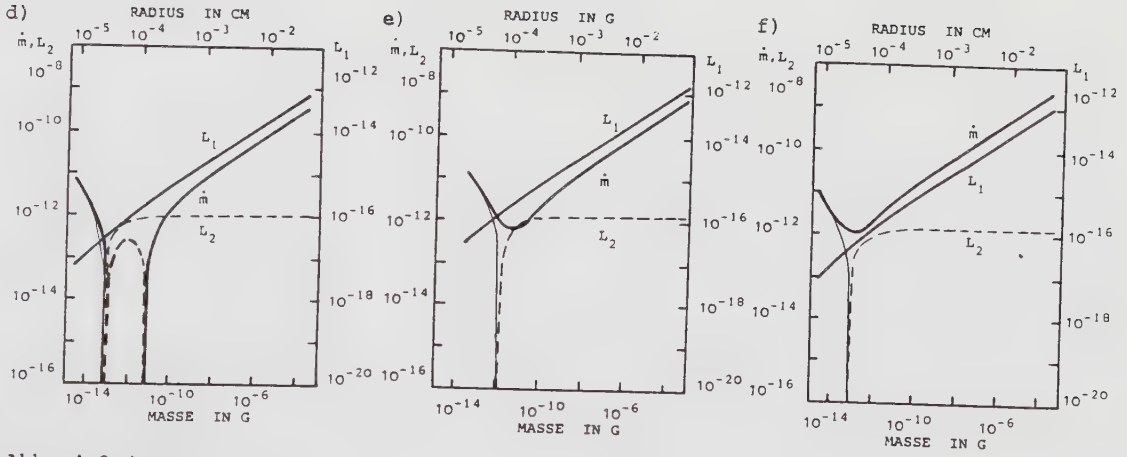


Abb. 4.2 (Forts.):

d) RH=100.1%, T=273.2K, m_s=1.1x10^{-15}g NaCl, ohne Ventilation

e) RH=100.1%, T=283.0K, m_s=9.1x10^{-15}g NaCl, ohne Ventilation

f) RH=100.5%, T=283.0K, m_s=1.1x10^{-15}g NaCl, ohne Ventilation

(——— : positive Werte; - - - : negative Werte; dicke Linie: $\dot{m}$, L_1; dünne linie: L_2)

Korrekturen werden durch multiplikative Faktoren in L_1 beschrieben; sie verursachen Änderungen der Beträge von $\dot{m}$, L_1, L_2, ohne jedoch die Nullstellen von $\dot{m}$, L_2 zu beeinflussen.

Eine Variation der Temperatur (Abb. 4.2d; T=273.2K) bei ansonsten gleichbleibenden Modellbedingungen hat eine gleichsinnige Änderung der Beträge von $\dot{m}$, L_1, L_2 zur Folge. Dem Einfluß der Lösungskorrektur kommt bei einer Erhöhung des Salzgehaltes auf $m_s=9.1\times10^{-15}$g NaCl (Abb. 4.2e) eine solch große Bedeutung zu, daß die Nullstelle von L_2 in einen Bereich fällt, in dem der Einfluß der Übersättigung den der Krümmungskorrektur übertrifft; dies hat zur Folge, daß $\dot{m}$ für alle betrachteten Tropfengrößen positiv ist und bei $r\approx10^{-4}$cm ein Minimum aufweist. Die Erhöhung der relativen Feuchte auf RH=100.5%, d.h. $a_{21B}=-6.5\times10^{6}\text{cm}^2\text{s}^{-2}$, $A_B=-2.3\times10^{4}\text{cm}^2\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}$, bei $m_s=1.1\times10^{-15}$g NaCL bewirkt ebenfalls eine durchgehend positive Wachstumsrate, wobei das Minimum bei $r\approx3\times10^{-5}$cm liegt.

Generell kann festgestellt werden, daß in allen diskutierten Beispielen der Korrekturkoeffizient L_2 für kleine Tropfen einen ganz wesentlichen Einfluß auf Vorzeichen und Betrag von $\dot{m}$ hat, wohingegen er für große Tropfen - mit Ausnahme des Falles RH=100.0% - bedeutungslos ist. Der kleinste charakteristische Tropfenradius, für den L_2 bereits in hinreichend guter Näherung vernachlässigbar ist, hängt von den jeweiligen Modellbedingungen ab. Während im Fall einer Über- oder Untersättigung von 1% (vgl. Abb. 4.2.a) die Annahme $L_2\approx 0$ für $r > 10^{-4}$cm einen Fehler von weniger als 10% von $\dot{m}$ verursacht, ist ein solcher charakteristischer Radius für geringere Über- oder Untersättigungen (vgl. Abb. 4.2b) und in geringerem Ausmaß auch bei höheren Salzkonzentrationen zu größerer Radien hin verschoben.

§ 5 Die Kondensationsrate

§ 5.1 Definition und Bedeutung der Kondensationsrate

Unter der Kondensationsrate J versteht man den Gesamtphasenfluß durch Umwandlung von atmosphärischem Wasserdampf in flüssiges Wasser und umgekehrt; die flüssige Phase setzt sich aus einem Tropfenensemble f(m) zusammen. Für ein Massenintervall (m, m+dm) innerhalb dieses Größenspektrums ist die Größe $\dot{m}\, f(m)\, dm$ die zugehörige infinitesimale Kondensationsrate, woraus für den Gesamtphasenfluß folgt:

(5.1.1) $$J := \int_0^\infty \dot{m}\, f(m)\, dm .$$

Damit wird J auf die spektrale Größe der Tropfenwachstumsrate $\dot{m}$ und der vorgegebenen Tropfenverteilungsfunktion f(m) zurückgeführt. Wie $\dot{m}$ ist auch J ein (irreversibler) thermodynamischer Fluß. Eine direkte Bestimmung von J aus der Theorie der irreversiblen Prozesse (analog zur Behandlung von $\dot{m}$) ist aber nur im Fall eines monodispersen Spektrums möglich, wie es bei Herbert (1972) durchgeführt wurde, weil zufolge ihrer Abhängigkeit von der Tropfengröße bestimmte thermodynamische Zustandsgrößen nicht durch einheitliche Werte für das gesamte Tropfenensemble definiert werden können (vgl. § 1).

Kondensationsprozesse beeinflussen den hydrologischen Zyklus und die latenten Energiebeiträge in der Wolke und sind deshalb im Entwicklungsstadium von entscheidender Bedeutung. Bei einer rechnerischen Wolkensimulation tritt die Kondensationsrate explizit in den Bilanzgleichungen des Feuchte- und Temperaturfeldes auf.

Da Kondensationsvorgänge auf einer sehr kleinen Zeitskala im Bereich von Sekunden ablaufen, erfordert die numerische Simulation einen äußerst kleinen Zeitschritt und als Folge einen hohen Rechenaufwand. Dieses Problem wird in theoretischen Modellen zum Teil dadurch umgangen, daß der Wasserdampfgehalt seinem Sättigungswert gleichgesetzt und eine in einem Zeitintervall auftretende Differenz zum Sättigungswert als kondensierte Wassermenge interpretiert wird (vgl. Kessler, 1969, Cotton, 1975, Clark, 1979). Mit dieser rohen Annahme wird aber die Kondensation als ein quasi-stationärer Gleichgewichtsvorgang behandelt, wobei der irreversible Charakter dieses Prozesses gänzlich unberücksichtigt bleibt.

In diesem § 5 sollen nur Kondensationsraten für stationäre Tropfenspektren berechnet werden, wodurch eine Berücksichtigung der zeitlichen Änderung von f(m) entfällt. Die Modellierung mit nicht-stationären Tropfenverteilungen wird in § III-5 erfolgen.

§ 5.2 Formulierung des phänomenologischen Ansatzes

Es soll nun ein phänomenologischer Ansatz für J entwickelt werden, der sich in der Form eines Produktes aus Antriebsfunktion und einem (oder mehreren) phänomenologischen Koeffizienten schreiben läßt. Dabei besteht das Ziel in der Formulierung einer J-Gleichung, in der die Feuchteeffekte von den Krümmungs- und Lösungseffekten separiert sind.

Zu diesem Zweck ist die Verwendung des phänomenologischen Ansatzes für $\dot{m}$ in der Formulierung (3.2.7),

$$\dot{m} = - L_1(m)\, A_B + L_2(m),$$

vorteilhaft, die mit A_B eine von den speziellen Tropfeneigenschaften unabhängige Bulk-Antriebsfunktion enthält. Aus (5.1.1) und (3.2.7) ergibt sich dann die für praktische Anwendungen geeignete Bestimmungsgleichung für J:

(5.2.1) $$J = - K_1 A_B + K_2 .$$

Der Koeffizient K_1,

(5.2.2a) $$K_1 = \int_0^\infty L_1(m)\, f(m)\, dm,$$

hat die Bedeutung eines Bulk-Kondensations-Koeffizienten, während

(5.2.2b) $$K_2 = \int_0^\infty L_2(m)\, f(m)\, dm$$

den Anteil von J repräsentiert, der durch Krümmungs- und Lösungseffekte der Tropfen verursacht wird. Beide Größen K_1, K_2 lassen sich bei vorgegebenem Tropfenspektrum und äußeren Modellbedingungen unter Verwendung von (3.2.5,6,2) explizit berechnen. Dabei ist K_1 genau wie L_1 eine positivdefinite Größe, während das Vorzeichen von K_2 unbestimmt ist.

§ 5.3 Beispiele der Kondensationsgrößen für stationäre Tropfenspektren

Anhand ausgewählter Beispiele soll die Abhängigkeit der Kondensationsrate J und der zugehörigen Koeffizienten K_1, K_2 von den thermodynamischen Modellbedingungen und den speziellen Tropfenverteilungsfunktionen dargestellt werden. Die Vergleichbarkeit der für unterschiedliche Spektren erzielten Ergebnisse wird dadurch gewährleistet, daß alle von der Verteilungsfunktion abhängigen Größen auf 1 Tropfen pro cm^3 normiert werden.

Den Fallstudien liegen folgende Tropfenverteilungen zugrunde (Abb. 5.3.1):

1. Verteilung nach Clark (1974), vgl. Abb. 5.3.1a:

(5.3.1) $$f(m) = \frac{1}{N_{ges}} \frac{125 \times 10^{15}}{8\pi} \exp(-5 \times 10^4 r)$$

mit, $$N_{ges} := \int_0^\infty f(m)\, dm$$

: Gesamtzahl der Tropfen pro Volumeneinheit

r : Tropfenradius in cm

Diese Funktion beschreibt ein Tropfenspektrum im Anfangsstadium der Entwicklung einer Wolke, in dem kaum große Tropfen ($r \gtrsim 10^{-3}$ cm) vorhanden sind.

2. Verteilung nach Junge und McLaren (1971), vgl. Abb. 5.3.1a:

(5.3.2) $$f(m) = \frac{1}{N_{ges}} \frac{10^{-16}}{4\pi} r^{-7}$$

Sie ist gültig für ein kontinentales Aerosolspektrum und wird zur Demonstration des Extremfalles herangezogen, in dem viele sehr kleine Tropfen vorgegeben werden.

3. Verteilung nach Marshall und Palmer (Pruppacher und Klett, 1978), vgl. Abb. 5.3.1a:

$$f(m) = \frac{1}{N_{ges}} \frac{4 \times 10^{-2}}{\pi r^2} \exp(-82\, RI^{-.21}\, r) \tag{5.3.3}$$

RI : Regenintensität in mm/h,
hier: RI=5mm/h

Die Verteilung dient zur Darstellung eines Regentropfenspektrums, das auch Tropfen mit $r > 10^{-2}$cm in nennenswerter Anzahl enthält.

4. Verteilung nach Arnason und Greenfield (1972), vgl. Abb. 5.3.1b:

$$f(m) = \frac{1}{N_{ges}} \frac{6.3 \times 10^{6}}{4\pi r^2} \exp(-6.9 \times 10^{2} r^{1/2}) \tag{5.3.4}$$

Diese Verteilung beschreibt ein Aerosolspektrum aus der Passatregion.

5. Verteilung nach Khrgian und Mazin (Pruppacher und Klett, 1978), vgl. Abb. 5.3.1b:

$$f(m) = \frac{1}{N_{ges}} \frac{A}{4\pi} \exp(-B r) \tag{5.3.5}$$

$$A = \frac{27}{2} \frac{N_{ges}}{\bar{r}^3}$$

$$B = 3/\bar{r}$$

hier: $\bar{r} = 4 \times 10^{-4}$ cm.

Bei dieser Funktion können N_{ges} und $\bar{r}$ frei gewählt werden; eine Vorgabe von N_{ges} ist aber wegen der Normierung der Verteilungsfunktion hier nicht erforderlich.

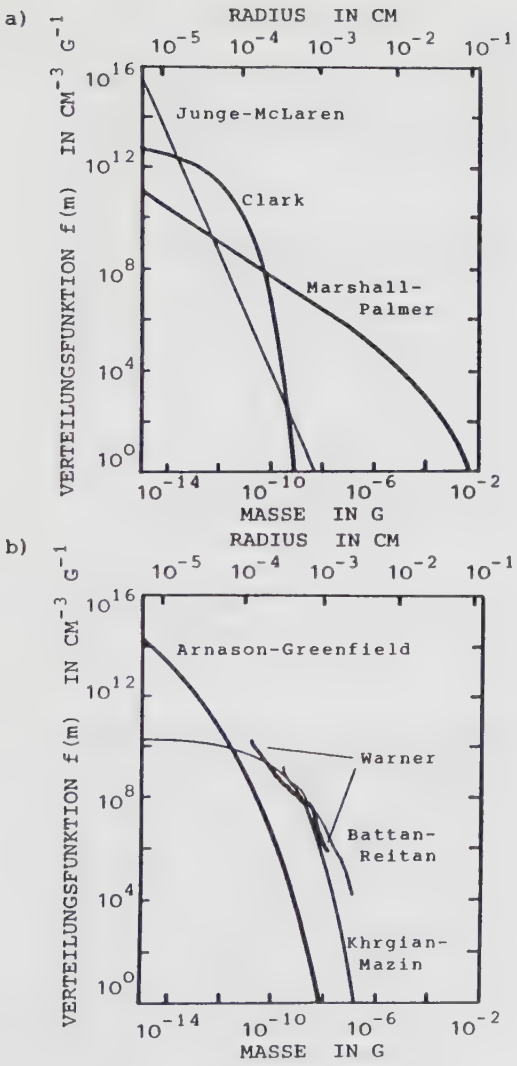


Abb. 5.3.1:
Spektrale Tropfenverteilungsfunktionen f(m) in $cm^{-3}g^{-1}$
a) nach Clark, Junge-McLaren und Marshall-Palmer,
b) nach Arnason-Greenfield, Khrgian-Mazin, Warner und Battan-Reitan.

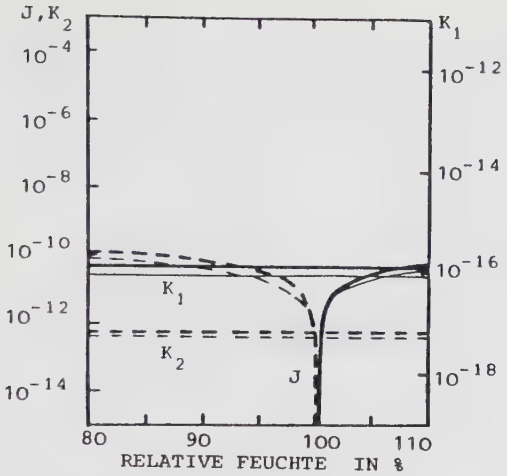
6. Verteilung nach Warner (Pruppacher und Klett, 1978), vgl. Abb. 5.3.1b:
   Die Tropfenverteilung basiert auf Werten, die in 650m Höhe über der Wolkenuntergrenze an der Ostküste Australiens gemessen wurden. Der minimale Tropfenradius beträgt 1.5×10^{-4}cm.

7. Verteilung nach Battan und Reitan (Pruppacher und Klett, 1978), vgl. Abb. 5.3.1b:
   Der Kurve liegt ein gemessenes mittleres Tropfenspektrum in einem cumulus congestus über den USA zugrunde. Minimaler Radius: $r_{min}=4 \times 10^{-4}$cm.

In den Abb. 5.3.2a-d sind die Größen J, K_1, K_2 für die Verteilungsfunktionen 1.-3. in Abhängigkeit der relativen Feuchte, die direkt proportional zu der Bulk-Antriebsfunktion A_B ist, für p=900mb, T=283K (dicke Linie) und T=273.2K (dünne Linie) und für unterschiedliche Werte des Salzgehaltes dargestellt. Der minimale Tropfenradius r_{min} des Tropfenensembles wird jeweils in Abhängigkeit von m_s festgelegt.

Bei Vorgabe eines Spektrums nach Clark, einer Salzmasse $m_s=1.1 \times 10^{-15}$g NaCl und $r_{min}=10^{-5}$cm (Abb. 5.3.2a) erhalten wir erwartungsgemäß für K_1 einen positiven konstanten Wert. Unter den gegebenen Modellbedingungen ist der Koeffizient K_2 negativ. Für RH=100%, d.h. verschwindenden Bulk-Antrieb ($A_B=0$), ist die Kondensationsrate $J=K_2 \neq 0$ gleich dem Korrekturkoeffizienten, so daß wir als Nettoeffekt eine Verdunstung erhalten; die Nullstelle von J liegt bei einer geringen Übersättigung. Der Einfluß des Koeffizienten K_2 auf J ist nur im Fall sehr kleiner Über- oder Untersättigungen wichtig; für Werte RH > 101% und RH < 99% kann der Korrekturterm in guter Näherung gegenüber dem Bulkterm $K_1 A_B$ vernachlässigt werden. Die Erhöhung des Salzgehaltes auf $m_s=9.1 \times 10^{-15}$g NaCl mit $r_{min}=2 \times 10^{-5}$cm bei sonst gleich-

a)



b)

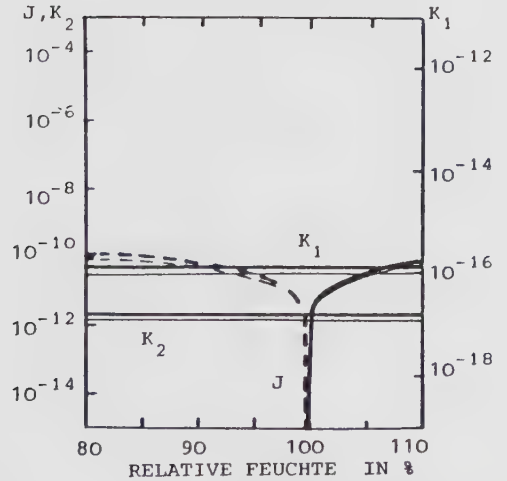


Abb. 5.3.2:

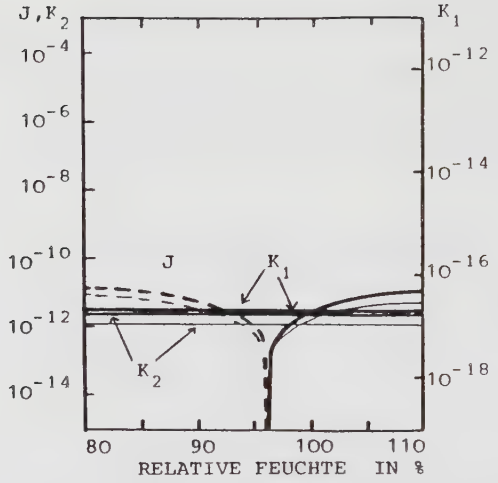
Kondensationsrate J in g cm^{-3} s^{-1} und integrale Koeffizienten K_1 in g s K cm^{-5}, K_2 in g cm^{-3} s^{-1} als Funktion der relativen Feuchte für p=900mb, T=283K (dicke Linie) und T=273.2K (dünne Linie).

——— : positive Werte, - - - : negative Werte

a) Verteilung nach Clark, $m_s=1.1x10^{-15}$g NaCl, $r_{min}=10^{-5}$cm

b) Verteilung nach Clark, $m_s=9.1x10^{-15}$g NaCl, $r_{min}=2x10^{-5}$cm

c)



d)

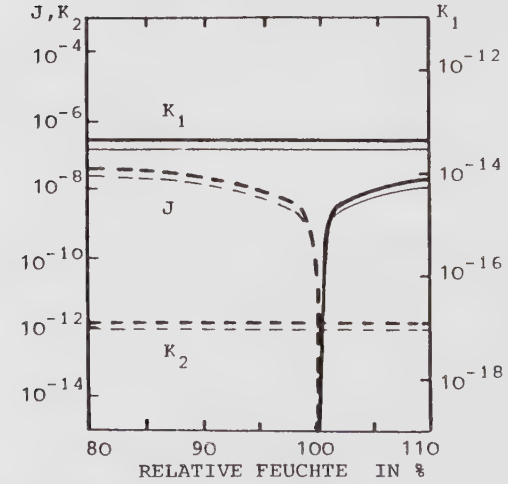


Abb. 5.3.2 (Forts.):

c) Verteilung nach Junge-McLaren, $m_s=1.1x10^{-15}$g NaCl, $r_{min}=10^{-5}$cm

d) Verteilung nach Marshall-Palmer, $m_s=1.1x10^{-15}$g NaCl, $r_{min}=10^{-5}$cm

bleibenden Modellbedingungen (Abb. 5.3.2b) läßt K_1 nahezu unverändert, wohingegen K_2 nun einen positiven Wert annimmt. Dies hat zur Folge, daß der Vorzeichenwechsel von J bereits bei einer Untersättigung erfolgt und J für RH=100% positiv ist.

Bei Vorgabe einer Verteilung nach Junge und McLaren, $m_s=1.1x10^{-15}$g NaCl und $r_{min}=10^{-5}$cm (Abb. 5.3.2c) kommt K_2 wegen der großen Anzahl kleinster Teilchen eine dominierende Bedeutung zu, wobei K_2 die Nullstelle von J in einen Bereich starker Untersättigung verschiebt. Legen wir den Rechnungen dagegen eine Marshall-Palmer-Verteilung zugrunde (Abb. 5.3.2d), erhalten wir einen negativen Koeffizienten K_2, dem mit Ausnahme von Werten der relativen Feuchte um 100% eine untergeordnete Bedeutung zukommt. Im Gegensatz zu dem 1. Beispiel in Abb. 5.3.2a folgen die im Vergleich zu J geringen Beträge von K_2 aus der Tatsache, daß diese Verteilungsfunktion viele große Tropfen mit vernachlässigbarem Korrekturkoeffizienten L_2 berücksichtigt.

In Tab. 5.3.1 sind die beiden Koeffizienten K_1, K_2 für verschiedene Verteilungsfunktionen, Temperaturen und Salzkonzentrationen zusammengestellt. Es lassen sich folgende Resultate feststellen:

1. Je mehr große Tropfen im Spektrum enthalten sind, desto höher liegen die Absolutwerte von K_1, K_2, weil L_1, L_2 mit zunehmendem Radius ansteigen.
2. K_1 ist gemäß (5.2.2a) stets positiv, während K_2 in Abhängigkeit von der Verteilungsfunktion, des Salzgehaltes und der Temperatur sein Vorzeichen ändern kann.
3. Positive K_2-Werte treten nur bei Vorgabe eines Spektrums mit einer großen Anzahl kleiner Tropfen auf, während in den anderen Fällen auch eine deutliche Erhöhung des Salzgehaltes nicht zu einem Vorzeichenwechsel führt.

	T in K	Arnason-Greenfield	Battan-Reitan	Clark	Junge-McLaren	Khrgian-Mazin	Marshall-Palmer	Warner
m_g=9.1x10^{-18} g NaCl	273.2	0.358x10^{-16} -0.595x10^{-12}	0.138x10^{-14} -0.927x10^{-12}	0.874x10^{-16} -0.755x10^{-12}	0.117x10^{-16} -0.453x10^{-12}	0.658x10^{-15} -0.906x10^{-12}	0.289x10^{-13} -0.938x10^{-12}	0.886x10^{-15} -0.922x10^{-12}
	283.0	0.514x10^{-16} -0.802x10^{-12}	0.201x10^{-14} -0.128x10^{-11}	0.127x10^{-15} -0.103x10^{-11}	0.165x10^{-16} -0.602x10^{-12}	0.963x10^{-15} -0.125x10^{-11}	0.423x10^{-13} -0.130x10^{-11}	0.130x10^{-14} -0.128x10^{-11}
	293.0	0.671x10^{-16} -0.981x10^{-12}	0.267x10^{-14} -0.161x10^{-11}	0.166x10^{-15} -0.128x10^{-11}	0.211x10^{-16} -0.727x10^{-12}	0.128x10^{-14} -0.157x10^{-11}	0.562x10^{-13} -0.163x10^{-11}	0.172x10^{-14} -0.160x10^{-11}
m_g=1.1x10^{-15} g NaCl	273.2	0.359x10^{-16} 0.626x10^{-12}	0.138x10^{-14} -0.925x10^{-12}	0.875x10^{-16} -0.413x10^{-12}	0.119x10^{-16} 0.196x10^{-11}	0.658x10^{-15} -0.891x10^{-12}	0.289x10^{-13} -0.935x10^{-12}	0.886x10^{-15} -0.915x10^{-12}
	283.0	0.517x10^{-16} 0.930x10^{-12}	0.201x10^{-14} -0.128x10^{-11}	0.127x10^{-15} -0.542x10^{-12}	0.169x10^{-16} 0.282x10^{-11}	0.963x10^{-15} -0.123x10^{-11}	0.423x10^{-13} -0.129x10^{-11}	0.130x10^{-14} -0.126x10^{-11}
	293.0	0.674x10^{-16} 0.125x10^{-11}	0.267x10^{-14} -0.161x10^{-11}	0.166x10^{-15} -0.642x10^{-12}	0.218x10^{-16} 0.367x10^{-11}	0.128x10^{-14} -0.154x10^{-11}	0.562x10^{-13} -0.163x10^{-11}	0.172x10^{-14} -0.158x10^{-11}
m_g=9.1x10^{-15} g NaCl	273.2	0.575x10^{-16} 0.350x10^{-11}	0.138x10^{-14} -0.914x10^{-12}	0.928x10^{-16} 0.132x10^{-11}	0.321x10^{-16} 0.615x10^{-11}	0.659x10^{-15} -0.793x10^{-12}	0.289x10^{-13} -0.925x10^{-12}	0.886x10^{-15} -0.863x10^{-12}
	283.0	0.830x10^{-16} 0.508x10^{-11}	0.201x10^{-14} -0.126x10^{-11}	0.135x10^{-15} 0.195x10^{-11}	0.462x10^{-16} 0.890x10^{-11}	0.963x10^{-15} -0.109x10^{-11}	0.423x10^{-13} -0.128x10^{-11}	0.130x10^{-14} -0.119x10^{-11}
	293.0	0.109x10^{-15} 0.670x10^{-11}	0.267x10^{-14} -0.159x10^{-11}	0.177x10^{-15} 0.262x10^{-11}	0.603x10^{-16} 0.117x10^{-10}	0.128x10^{-14} -0.135x10^{-11}	0.562x10^{-13} -0.161x10^{-11}	0.172x10^{-14} -0.148x10^{-11}

Tab. 5.3.1:

4. Der Fehler bei der Berechnung von J, der durch Vernachlässigung von K_2 entsteht, ist abhängig von der Wahl der Verteilungsfunktion und m_s; für eine relative Feuchte um 100% muß K_2 auf jeden Fall berücksichtigt werden.
5. Eine Variation der Temperatur verursacht eine gleichsinnige Änderung des Betrages der Koeffizienten.

Tab. 5.3.1 (vorherige Seite):
Werte der Koeffizienten K_1 in g s K cm^{-5} (obere Zeile) und K_2 in g cm^{-3} s^{-1} (untere Zeile) für p=900mb in Abhängigkeit von verschiedenen Verteilungsfunktionen, Temperaturen und Salzkonzentrationen. Der minimale Radius beträgt $r_{min}=10^{-5}$cm für $m_s=9.1\times10^{-18}$g NaCl und $m_s=1.1\times10^{-15}$g NaCl bzw. 2×10^{-5}cm für $m_s=9.1\times10^{-15}$g NaCl mit Ausnahme der Verteilungen nach Battan-Reitan ($r_{min}=4\times10^{-4}$cm) und Warner ($r_{min}=1.5\times10^{-4}$cm).

Kap. II: Absorption und Desorption von SO_2 durch Tropfen

§ 1 Vorbemerkungen

Das Gasgemisch trockene Luft enthält in geringen Konzentrationen Komponenten, die von Tropfen absorbiert und desorbiert werden können. Hierzu gehört u.a. SO_2, das in wäßriger Lösung zu Säure reagiert, die anschließend weitgehend dissoziiert. Die Inkorporation von säurebildenden Spurengasen in Tropfen trägt zur Entfernung dieser Stoffe aus der atmosphärischen Gasphase und zur Entstehung des "Sauren Niederschlages" bei. Zum Verständnis dieser Prozesse ist außer einer adäquaten Behandlung der chemischen Aspekte insbesondere eine möglichst präzise Beschreibung der thermodynamischen und mikrophysikalischen Mechanismen erforderlich.

Im Vordergrund dieses Kapitels steht die Behandlung der thermodynamischen und mikrophysikalischen Prozesse, die den Absorptionsvorgang bestimmen; die Methoden zur Modellierung der chemischen Vorgänge werden der Literatur entnommen (vgl. Graedel und Weschler, 1981). In § 2 soll zunächst eine allgemeine Tropfenwachstumsgleichung hergeleitet werden, die die simultane Massenaufnahme beliebiger Gaskomponenten durch einen Tropfen beschreibt und die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Stoffe berücksichtigt. Diese Massenwachstumsrate ist ein irreversibler thermodynamischer Fluß, der mit Hilfe der Aussagen der Theorie der irreversiblen Prozesse auf verfügbare Zustandsgrößen zurückgeführt werden kann. Dazu ist die Verallgemeinerung der Überlegungen aus §§ I-2,3 auf mehrere Gase, die mit dem Tropfen Masse austauschen können, erforderlich.

Aus der allgemeinen Wachstumsgleichung lassen sich Spezialfälle für beliebige Komponenten ableiten. In §§ 3,4 betrachten wir den Fall, daß der Tropfen nur SO_2 aufnimmt.

Durch diesen Absorptionsvorgang ändert sich der SO_2-Gehalt der Gasphase und des Tropfens mit der Zeit. Diese Zeitabhängigkeit läßt sich mathematisch durch eine gekoppeltes Gleichungssystem simulieren (§ 3), das aber nur numerisch lösbar ist. Eine drastische Vereinfachung insbesondere der Modellierung chemischer Prozesse führt in § 4 zu Spezialfällen, in denen sich der Säuregehalt des Tropfens als Funktion der Zeit analytisch berechnen läßt. Dies ermöglicht die Definition einer für den Absorptionsvorgang charakteristischen Zeitkonstanten.

Unter realen atmosphärischen Bedingungen wird sich der Tropfen bzgl. der H_2O-Komponente nicht im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befinden. In § 5 wird deshalb die simultane Aufnahme/Abgabe von H_2O und SO_2 behandelt, wobei die Untersuchung der Kopplungseffekte zwischen den jeweiligen Wachstumsraten im Vordergrund steht.

In dieser Arbeit wird neben H_2O-Kondensation die Absorption und Desorption von SO_2 ausführlich behandelt. Die Methodik ist aber auf beliebige Gase übertragbar, wobei jeweils die ablaufenden chemischen Prozesse und die physikalischen Kenngrößen wie z.B. Gaskonstante, Diffusionskoeffizient etc. spezifiziert werden müssen.

Die Änderung der Gesamtmasse eines Tropfens durch Aufnahme verschiedener Gase kann durch die Änderung des Radius r und der Dichte ϱ_{Tr} hervorgerufen werden:

$$\dot{m} = 4\pi r^2 \varrho_{Tr} \dot{r} + \frac{4}{3} \pi r^3 \dot{\varrho}_{Tr} \tag{1.1}$$

Im Vergleich zur Wasserdampfkondensation ändert sich durch Absorption von Spurengasen der Tropfenradius nur geringfügig, so daß hier die Variation der Tropfendichte über das Massenwachstum entscheidet. Im folgenden wird daher angenommen, daß Kondensation durch eine Änderung des Radius', die Aufnahme von Spurengasen dagegen durch eine Änderung der Dichte gekennzeichnet ist.

§ 2 Massenwachstumsrate bei simultaner Aufnahme mehrerer Gaskomponenten

§ 2.1 Bestimmung der Wachstumsrate aus der Theorie der irreversiblen Prozesse

In diesem § soll der thermodynamische Vorgang der gleichzeitigen Massenaufnahme oder -abgabe von n verschiedenen Spurengasen durch einzelne Tropfen untersucht werden. Ziel ist die Bestimmung der Massenänderungsrate eines Tropfens der Masse m durch Absorption/Desorption des k-ten Partialgases in Abhängigkeit der thermodynamischen Zustandsgrößen, wobei die Präsenz der übrigen Komponenten berücksichtigt wird. Die irreversiblen Flüsse $\dot{m}_k$, k=1,...n, lassen sich unter der Annahme der Gültigkeit der Gibbs-Gleichung und den Prinzipien der Theorie der irreversiblen Prozesse analog zu dem Vorgehen in §§ I-2.1,3 bestimmen. Die Herleitung der Wachstumsgleichung anhand der Methode der Variation der Entropie um ihren Gleichgewichtswert (vgl. § I-2.2) soll hier wegen der aufwendigen Rechnungen nicht durchgeführt werden.

Die physikalische Modellvorstellung entspricht der aus § I-2.1.2 bekannten und ist in Abb. 2.1.1 dargestellt. Das nach außen hin abgeschlossene Gesamtsystem besteht aus zwei offenen homogenen Untersystemen, der Gasphase ' und dem Tropfen ", die Masse und Wärme miteinander austauschen. Das ideale Gasgemisch enthält Stoffe, die nicht mit dem Tropfen wechselwirken und unter dem Index "0" zusammengefaßt werden, und n Komponenten, die mit dem Tropfen Masse austauschen; innerhalb der Gasphase sollen keine chemischen Reaktionen stattfinden. Der Tropfen besteht überwiegend aus Wasser (Masse m_1) sowie gelösten Gasen (m_k,k=2,...n) und Produkten (m_l,l=n+1,...p), die durch chemische Reaktionen zwischen diesen Komponenten untereinander oder mit H_2O entstanden sind. Wir nehmen an, daß es sich um eine ideale Lösung der Komponenten handelt.

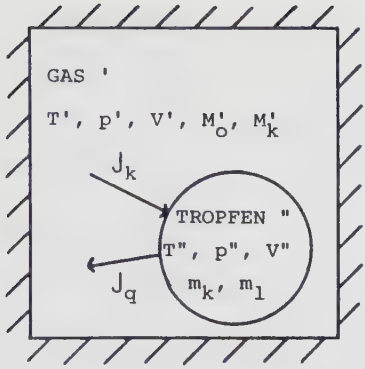


Abb. 2.1.1:
Schematische Darstellung des Modells zur Bestimmung der Wachstumsraten $\dot{m}_k$, k=1,...n, das aus den Untersystemen Gas und Tropfen besteht.

Da das betrachtete Gesamtsystem isoliert ist, finden keine externen Änderungen (d_u) durch Zuflüsse aus der Umgebung statt. Für die internen Änderungen in einem Teilsystem (d_i) und den Austausch zwischen den Untersystemen (d_e) gelten in dem Modell die folgenden Erhaltungsbedingungen für Masse (vgl. I-2.1.1.9) und Volumen,

$$
(2.1.1)\quad
\begin{cases}
\left.\begin{aligned} M' &= M'_o + \sum_{k=1}^{n} M'_k \\ M'_o &= const. \end{aligned}\right\} \; d_e M' = d M' = \sum_{k=1}^{n} d M'_k \\[2ex]
\left.\begin{aligned} m &= \sum_{k=1}^{n} m_k + \sum_{l=n+1}^{p} m_l \\ M''_o &= 0 \end{aligned}\right\} \;
\begin{aligned} & d m_k = d_e m_k + d_i m_k \,, \; k = 1,\dots n \\ & d_e m_l = 0 \\ & \sum_{k=1}^{p} d_i m_k = 0 \\ & d M'' = \sum_{k=1}^{n} d_e m_k \end{aligned} \\[2ex]
\left.\begin{aligned} M &= \sum_{k=0}^{n} M'_k + \sum_{k=1}^{p} m_k \\ &= const. \end{aligned}\right\} \; d M'_k = - d_e m_k \,,
\end{cases}
$$

(2.1.2) $$V = V' + V'' = const., \qquad dV' = -dV'',$$

Energie und Wärme (vgl. I-2.1.1.11-15):

(2.1.3) $$\begin{cases} E = E' + E'' = const., & dE = 0 \\ & dE' = d_e E' = -d_e E'' \end{cases}$$

(2.1.4) $$\begin{cases} & dQ = d_u Q' + d_u Q'' = 0 \\ & d_u Q' = d_u Q'' = 0 . \end{cases}$$

Mit der Gibbs-Gleichung (I-2.1.2.7) erhalten wir die Gleichungen der Änderung der Entropie der beiden Untersysteme

(2.1.5) $$\begin{cases} dS' = \dfrac{dE'}{T'} - \dfrac{dA'}{T'} - \sum_{k=1}^{n} \dfrac{\mu_k'}{T'} d M_k' \\ dS'' = \dfrac{dE''}{T''} - \dfrac{dA''}{T''} - \sum_{k=1}^{n} \dfrac{\mu_k''}{T''} d_e m_k - \sum_{k=1}^{p} \dfrac{\mu_k''}{T''} d_i m_k , \end{cases}$$

und des Gesamtsystems bei Verwendung der Erhaltungsbedingungen (2.1.1-3),

(2.1.6) $$\begin{cases} dS = dS' + dS'' \\ \quad = \left(\dfrac{1}{T'} - \dfrac{1}{T''}\right) d_e E' - \dfrac{dA'}{T'} - \dfrac{dA''}{T''} \\ \quad - \sum_{k=1}^{n} \left(\dfrac{\mu_k''}{T''} - \dfrac{\mu_k'}{T'}\right) d_e m_k - \sum_{k=1}^{P-1} \dfrac{\mu_k'' - \mu_p''}{T''} d_i m_k . \end{cases}$$

In (2.1.5) und (2.1.6) beschreiben die $d_i m_k$-proportionalen Terme den Einfluß chemischer Reaktionen im Tropfen auf die Entropie-Änderung.

Da nach Voraussetzung das Gesamtsystem keinen Wechselwirkungen mit seiner Umgebung unterliegt, ist der irreversibel erzeugte Anteil der Entropieänderung $d_i S$ gleich der gesamten Änderung der Entropie, und es gilt (vgl. I-2.1.2.11):

(2.1.7)
$$\begin{cases} d_u S = 0 \\ d_i S = 0. \end{cases}$$

Wir ersetzen $d_e E'$ in (2.1.6) entsprechend dem 1. Hauptsatz für offene Systeme (vgl. I-2.1.1.16) durch

(2.1.8)
$$d_e Q' = d_e E' - dA' - \sum_{k=1}^{n} h_k' \, d_e M_k'$$

und erhalten mit (2.1.6,7) für $d_i S$ die Relation

(2.1.9)
$$\begin{cases} d_i S = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) d_e Q' - \frac{1}{T''}\,(dA' + dA'') \\ \quad - \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\mu_k''}{T''} - \frac{\mu_k'}{T'} + h_k\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\right) d_e m_k \\ \quad - \sum_{k=1}^{P-1} \frac{\mu_k'' - \mu_P''}{T''}\, d_i m_k . \end{cases}$$

Der von Druck und Temperatur abhängige Ausdruck μ_k''/T'' läßt sich für eine ideale Mischung bei kleinen Druck- und Temperaturdifferenzen durch eine Reihenentwicklung um T', p' bis zu Gliedern 1. Ordnung darstellen:

(2.1.10)
$$\frac{\mu_k''(T'', p'')}{T''} \approx \frac{\mu_k''(T', p')}{T'} - \frac{h_k''(T')}{T'^2}\,\Delta T + \frac{v_k''}{T'}\,\Delta p$$

mit v_k'' : spezifisches Standardvolumen der k-ten Komponente +)

h_k'' : partielle spezifische Enthalpie

$\Delta T := T'' - T'$

$\Delta p := p'' - p'$.

+) Der Standardzustand eines gelösten Stoffes j in ideal verdünnter Lösung ist definiert als fiktiver Zustand, der sich aus der Extrapolation von

$$\mu_j(T, p, n_j'') = \mu_j^{+}(T, p) + R_j T \ln n_j'',$$

mit dem Molenbruch n_j'', auf $n_j''=1$ ergibt (Levine, 1979); für das spezifische Standardvolumen gilt dann

$$v_j'' := \partial \mu_j^{+} / \partial p.$$

In dem letzten Summanden von (2.1.9) beziehen sich die chemischen Potentiale μ_k'' und μ_1'' jeweils auf T" und p", so daß die Näherung (2.1.10) dort nicht erforderlich ist.

Die Arbeit, die an den beiden Untersystemen geleistet wird, beträgt nach (I-2.1.2.15,16) und (2.1.2)

$$(2.1.11)\qquad \begin{cases} dA' = -p'\,dV' = p'\,dV'' \\ dA'' = -(p'' - 2\sigma/r)\,dV''. \end{cases}$$

Das Tropfenvolumen V" ist eine Funktion von T", p", m_k. Unter der Annahme einer isothermen und isobaren Volumenänderung wird dV" allein durch die Änderungen der Partialmassen bestimmt:

$$(2.1.12)\qquad dV'' = \sum_{k=1}^{p} v_k''\, dm_k .$$

Die Verwendung von (2.1.1.9-12), der Näherung $(T''T')^{-1} \approx T'^{-2}$ sowie der Vernachlässigung von Größen zweiter und höherer Ordnung in ΔT, Δp führt zu folgender Gleichung für die Entropieerzeugung:

$$(2.1.13)\qquad \begin{cases} d_i S = \dfrac{\Delta T}{T^2}\, d_e Q' \\ \quad - \sum_{k=1}^{n} \left(\dfrac{\mu_k''(T',p') - \mu_k'(T',p')}{T'} + (h_k'' - h_k')\dfrac{\Delta T}{T'^2} + \dfrac{2\sigma v_k''}{rT'} \right) d_e m_k \\ \quad - \sum_{k=1}^{p-1} \left(\dfrac{\mu_k''(T'',p'') - \mu_p''(T'',p'')}{T''} - \dfrac{\Delta p}{T''} v_k'' + \dfrac{2\sigma v_k''}{rT''} \right) d_i m_k . \end{cases}$$

+)

Das chemische Potential $\mu_k''(T',p')$ fassen wir mit dem Krümmungsterm $2\sigma v_k''/r$ zu dem erweiterten Potential

---

+) Unter der Annahme des mechanischen Gleichgewichtes an der Tropfenoberfläche, $p''-p' = 2\sigma/r$ folgt $dA'+dA''=0$, und die zu (2.1.12) erforderlichen Annahmen werden nicht benötigt.

(2.1.14) $$\mu_k''(T',p',r) := \mu_k''(T',p') + \frac{2\sigma v_k''}{r}$$

zusammen und definieren als chemische Affinität des k-ten Stoffes im Tropfen in Bezug auf die zugehörige Gaskomponente

(2.1.15) $$a_k(T',p',r) := \mu_k''(T',p',r) - \mu_k'(T',p') .$$

$a_k(T',p')$ kann analog zu (I-2.1.2.22-24) in Abhängigkeit des aktuellen Dampfdruckes p_k' und des Sättigungsdampfdruckes p_{keq}' über der gekrümmten Tropfenoberfläche bestimmt werden:

(2.1.16) $$a_k = R_k T' \ln \frac{p_{keq}'}{p_k} .$$

Die Differenz der Enthalpien $h_k'(T')$ und $h_k''(T')$

(2.1.17) $$l_k(T') = h_k'(T') - h_k''(T')$$

definiert im Fall der Wasserdampfkondensation die Phasenübergangswärme; bei der Absorption von löslichen Gasen ist l_k die sog. Lösungswärme, die bei dem Übergang freigesetzt oder verbraucht wird.

Die Entropieproduktion des Gesamtsystems d_iS/dt läßt sich nun aus (2.1.13) in Verbindung mit (2.1.14,15,17) berechnen,

(2.1.18) $$\frac{d_iS}{dt} = J_q X_q + \sum_{k=1}^{n} \dot{m}_k X_k + \sum_{k=1}^{p-1} J_k^c X_k \geq 0 ;$$

hierin haben wir die folgenden Definitionen für die thermodynamischen Flüsse J_j und ihre konjugierten Kräfte X_j verwendet:

$$
(2.1.19)\qquad \begin{cases} J_q := \dfrac{d_e Q'}{dt} \\ \dot{m}_k := \dfrac{d_e m_k}{dt} =: J_k \\ J_k^c := \dfrac{d_i m_k}{dt} \end{cases}
$$

$$
(2.1.20)\qquad \begin{cases} X_q := \dfrac{\Delta T}{T'^2} \\ X_k := -\left(\dfrac{a_k}{T'} + \ell_k \dfrac{\Delta T}{T'^2} \right) = X_k^* - \ell_k X_q \\ X_k^* := -\dfrac{a_k}{T'} \\ X_k^c := -\left(\dfrac{\mu_k'' - \mu_k'}{T''} - \dfrac{v_k'' \Delta p}{T''} + \dfrac{2\sigma v_k''}{r T''} \right) \end{cases}
$$

Die Entropieerzeugungsrate $d_i S/dt$ ist gemäß dem 2. Hauptsatz eine positiv-semidefinite Größe. Gl. (2.1.18) verdeutlicht, welche irreversiblen Prozesse in dem Modell zur Erzeugung von Entropie beitragen; dies sind Wärmeleitung, Massenabsorption und -desorption durch Tropfen sowie chemische Reaktionen innerhalb des Tropfens.

Aus (2.1.18) folgen die phänomenologischen Ansätze für die irreversiblen Flüsse J_j in Abhängigkeit der thermodynamischen Antriebskräfte X_i. Die allgemeinen Aussagen über die funktionalen Zusammenhänge von J_j und X_i aus § I-2.1 gelten entsprechend. Unter der Annahme, daß die Flüsse nur von ihren konjugierten Antriebskräften abhängen, erhalten wir die folgenden phänomenologischen Gleichungen:

(2.1.21)
$$\begin{cases} J_q = L_{qq}\,\dfrac{\Delta T}{T'^2} \\ \dot m_k = -L_{kk}\,R_k\left(1 - e^{-a_k/R_k T'} + \dfrac{l_k}{R_k}\,\dfrac{\Delta T}{T'^2}\right) \\ J_k^c = -L_{kk}^c\left(\dfrac{\mu_k'' - \mu_p''}{T''} - \dfrac{v_k''\,\Delta p}{T''} + \dfrac{2\sigma v_k''}{r\,T''}\right) \end{cases}$$

mit $$L_{qq},\ L_{kk},\ L_{kk}^c \geqslant 0\ .$$

Die Antriebskräfte X_k^c für die chemischen Reaktionen enthalten neben der Differenz der chemischen Potentiale Ausdrücke, die aus dem Arbeitsterm in (2.1.9) hervorgegangen sind. Sie verschwinden unter der Annahme des mechanischen Gleichgewichtes zwischen Tropfen und Gasphase, $\Delta p - 2\sigma/r = 0$, liefern jedoch im allgemeinen Fall einen Beitrag zum Ablauf chemischer Reaktionen. Bei den künftigen Überlegungen beschränken wir uns gemäß der Zielsetzung dieses Kapitels auf die Behandlung der Flüsse J_q und $\dot m_k$ und werden die chemischen Reaktionsraten ausklammern.

Die Temperaturdifferenz ΔT und die Änderungsraten der Partialmassen sind miteinander gekoppelt; denn bei der Absorption/Desorption von Gasen durch den Tropfen wird pro Zeiteinheit latente Wärme frei, und beim Ablauf chemischer Reaktionen ist zusätzlich die Reaktionswärme zu berücksichtigen. Diese Wärmemengen kommen dem Tropfen zugute und müssen durch den Wärmefluß J_q an die Gasphase abgeführt werden, wenn sich die Tropfentemperatur nicht ändern soll. Unter der einschränkenden Annahme, daß der Beitrag chemischer Reaktionen zur Änderung der Wärmemenge $d_e Q'$ vernachlässigbar ist, erhalten wir folgende Beziehung zwischen dem Wärmefluß und den Massenflüssen:

(2.1.22)
$$J_q = \sum_{k=1}^{n} l_k\,\dot m_k\ .$$

Hieraus läßt sich mit (2.1.21) die Temperaturdifferenz in Abhängigkeit der Affinitäten a_k errechnen,

$$(2.1.23)\quad \begin{cases} \dfrac{\Delta T}{T'^2} = -\sum\limits_{k=1}^{n} \dfrac{L_{kk}\,\ell_k}{L_{qq}\,(1+H)}\, R_k \left(1 - e^{-a_k/R_k T'}\right) \\ H := \sum\limits_{j=1}^{n} H_j \quad , \quad H_j := \dfrac{L_{jj}\,\ell_j^{\,2}}{L_{qq}} \quad , \end{cases}$$

womit die Bestimmungsgleichung für $\dot{m}_k$ folgende Form erhält:

$$(2.1.24)\quad \begin{cases} \dot{m}_k = -\,L_{kk}\,R_k \Big[\left(1 - e^{-a_k/R_k T'}\right) \\ \qquad\qquad - \dfrac{\ell_k}{R_k} \sum\limits_{j=1}^{n} \dfrac{L_{jj}\,\ell_j}{L_{qq}\,(1+H)}\, R_j \left(1 - e^{-a_j/R_j T'}\right) \Big] \end{cases}$$

Eine Umformung dieser Gleichung führt zu

$$(2.1.25)\quad \begin{cases} \dot{m}_k = -\,M_{kk}\,R_k \left(1 - e^{-a_k/R_k T'}\right) + \sum\limits_{\substack{j=1 \\ (j\neq k)}}^{n} M_{kj}\,R_j \left(1 - e^{-a_j/R_j T'}\right) \\ \qquad = -\,M_{kk}\;A_k \qquad\qquad + \sum\limits_{\substack{j=1 \\ (j\neq k)}}^{n} M_{kj}\;A_j \end{cases}$$

mit den Koeffizienten

$$(2.1.26)\quad \begin{cases} M_{kk} := L_{kk}\, \dfrac{1 + \sum\limits_{j\neq k} H_j}{1 + H} \\ M_{kj} := \dfrac{L_{kk}\,L_{jj}\,\ell_k\,\ell_j}{L_{qq}\,(1+H)} = \dfrac{H_k\,H_j}{1+H}\,\dfrac{L_{qq}}{\ell_k\,\ell_j} \end{cases}$$

und den Antriebsfunktionen

$$(2.1.27)\quad A_i = R_i \left(1 - e^{-a_i/R_i T'}\right) .$$

Aus Gl. (2.1.25) wird der bemerkenswerte Zusammenhang offensichtlich, daß die Massenaufnahmerate $\dot{m}_k$ nicht nur durch die Antriebskräfte X_k^* der k-ten Komponenten verursacht wird, sondern daß alle Komponenten additive Beiträge liefern. Selbst in dem Fall, daß sich der Tropfen bzgl. des j-ten Gases bei der Temperatur T' mit seiner Umgebung im Gleichgewicht befindet (a_j, A_j, $X_j^*=0$), beeinflußt diese Partialmasse dennoch $\dot{m}_k$ über den Faktor H_j in M_{kk}. Diese Wechselwirkungen werden im Anschluß an die Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten L_{kk}, L_{jj} und L_{qq} sowie M_{kk} und M_{kj} in § 2.2 ausführlich diskutiert.

Die wechselseitigen Antriebe der Komponenten sind keine Überlagerungsphänomene im Sinne der Theorie der irreversiblen Prozesse, sondern sie resultieren allein aus der Verwendung der Relation (2.1.22), die den Wärmefluß mit den Aufnahmeraten koppelt. Man erkennt dies auch formal daran, daß solche Effekte ausschließlich mit den phänomenologischen Diagonalkoeffizienten L_{kk}, L_{jj} verknüpft sind und nicht mit den an die Überlagerungserscheinungen gekoppelten Koeffizienten L_{kj} bzw. L_{jk} ($k\neq j$). Die Berücksichtigung der chemischen Flüsse in (2.1.22) würde einen zusätzlichen Einfluß der Antriebsfunktionen X_l^c, $l=1,\ldots p$, auf $\dot{m}_k$ bewirken.

An dieser Stelle soll noch auf eine Symmetrieeigenschaft des Ansatzes (2.1.25) hingewiesen werden. Aus (2.1.26) folgt

(2.1.28) $$M_{kj} = M_{jk} \ ;$$

d.h., daß die Antriebsfunktion X_j^* in derselben Weise mit $\dot{m}_k$ verknüpft ist wie X_k^* mit $\dot{m}_j$.

Die phänomenologischen Koeffizienten L_{qq}, L_{kk} bzw. M_{kk}, M_{kj} sind noch offene Größen. Die vollständige Bestimmung der Flüsse J_q und $\dot{m}_k$ setzt eine zusätzliche Schließungsbedingung voraus, die nicht aus der Thermodynamik folgt, sondern die Annahme spezieller Bedingungen über die diffusiven und gaskinetischen Transportprozesse in der Tropfenumgebung erfordert. Mit diesem Problem werden wir uns im folgenden § 2.2 beschäftigen.

In diesem Abschnitt wurden $\dot{m}_k$ und J_q in Abhängigkeit von Zustandsgrößen der Umgebung (T', p', usw.) bestimmt. Da eine Unterscheidung zwischen den jeweiligen Werten der beiden Untersystemen nicht mehr erforderlich ist, kann das Superskript "'" künftig entfallen.

§ 2.2 Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten und Einführung der Bulk-Antriebsfunktion

In Anhang A wurden empirische Gleichungen der Tropfenwachstumsrate $\dot{m}^*$ und des Wärmeflusses J_q^* für den Spezialfall abgeleitet, daß der Tropfen nur Wasserdampf aufnehmen oder abgeben kann; dabei haben wir diffusive und gaskinetische Transportprozesse in der den Tropfen umgebenden Gasphase berücksichtigt. Die Verwendung dieser beiden Gleichungen ermöglichte die Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten L_m und L_{qq} in § I-3.1. Dieses Vorgehen soll nun auf den allgemeinen Fall der Inkorporation mehrerer Gase übertragen werden.

Die Herleitung der Maxwell-Gleichung in § A-1 (Voraussetzung: Isothermie, vgl. (A-1.13)) erfordert keine Annahmen, die speziell nur auf Wasserdampf anwendbar sind. Wenn wir daher bei den Rechnungen anstelle der Konstanten und Partialdrucke von H_2O die entsprechenden Werte des k-ten Partialgases verwenden, so folgt die Maxwell-Gleichung für das Wachstum des Tropfens durch Aufnahme der k-ten Komponente in der Form:

$$\dot{m}^*_{k,M} = -4\pi r D_k f_{vk} \alpha_k \frac{p_{keq}(T)}{R_k^2 T} R_k \left(1 - e^{-a_k/R_k T}\right) \tag{2.2.1}$$

p_{keq} : Sättigungsdampfdruck an der Tropfenoberfläche

D_k : Diffusionskoeffizient des k-ten Partialgases in Luft

f_{vk} : Ventilationskoeffizient der k-ten Komponente (vgl. A-1.9)

α_k : Knudsen-Korrekturkoeffizient für die k-te Komponente (vgl. A-1.11)

Bei Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes zwischen Tropfen und Umgebung erhalten wir die Howell-Gleichung in der Form (vgl. A-2.4):

(2.2.2) $$\dot{m}^{*}_{k,H} = 4\pi r D_k f_{vk} \alpha_k S_k \left(1 - \frac{p_{keq}(T_r)}{p_k}\right) ;$$

Der Wärmefluß ist dagegen unabhängig von den Gaskomponenten, die der Tropfen aufnehmen kann (vgl. A-2.3):

(2.2.3) $$\dot{J}^{*}_{q} = 4\pi r L f_T \alpha_T (T_r - T)$$

mit

T_r : Temperatur an der Tropfenoberfläche

L : Wärmeleitfähigkeit in Luft

f_T : Ventilationskoeffizient für Wärme (vgl. A-2.12)

α_T : thermischer Knudsen-Korrekturkoeffizient (vgl. A-2.12)

Zur Bestimmung der unbekannten Tropfentemperatur T_r verwenden wir die Schließungsbedingung, daß die bei Kondensations- und Lösungsprozessen pro Zeiteinheit freiwerdende Wärmemenge den Tropfen nicht erwärmt, sondern unmittelbar durch den Wärmefluß an die Umgebung abgeführt wird (vgl. 2.1.22, A-2.5):

(2.2.4) $$\dot{J}^{*}_{q} = \sum_{k=1}^{n} \ell_k \dot{m}^{*}_{k,H} .$$

Aus (2.2.2-4) folgt die Psychrometergleichung:

(2.2.5) $$\Delta T = T_r - T = \sum_{k=1}^{n} \ell_k \frac{D_k f_k \alpha_k}{L f_T \alpha_T} S_k \left(1 - \frac{p_{keq}(T_r)}{p_k}\right) .$$

Diese transzendente Gleichung kann für kleine Temperaturunterschiede näherungsweise nach T_r aufgelöst werden. Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung für das k-te Partialgas (vgl. C-19b),

(2.2.6) $$\frac{d\, p_{keq}}{dT} = \frac{\ell_k}{R_k} \frac{p_{keq}}{T^2} ,$$

läßt sich $p_{keq}(T_r)$ durch eine Reihenentwicklung um T in 1. Näherung bestimmen,

(2.2.7) $$p_{keq}(T) \approx p_{keq}(T)\left(1+\frac{\ell_k}{R_k T^2}(T_r - T)\right) ,$$

und wir erhalten T_r aus (2.2.5,7):

(2.2.8) $$T_r \approx T + \sum_{k=1}^{n} \ell_k \frac{D_k f_{vk} \alpha_k}{L f_T \alpha_T} \frac{1}{1+H^*} S_k \left(1 - \frac{p_{keq}(T)}{p_k}\right)$$

mit $$H^* = \sum_{k=1}^{n} H_k^*$$

$$H_k^* = \frac{D_k f_{vk} \alpha_k}{L f_T \alpha_T} \frac{\ell_k^2}{R_k^2 T^3} p_{keq}(T) \quad : \text{Howell-Faktor.}$$

Aus (2.2.2,7,8) ergibt sich nach einigen Umformungen für die Wachstumsrate $\dot{m}_{k,H}^*$ in Abhängigkeit von den Zustandsgrößen der Umgebung

(2.2.9)
$$\begin{cases} \dot{m}_{k,H}^* = -\dfrac{4\pi r D_k f_{vk} \alpha_k}{R_k^2 T} \dfrac{1+\sum_{j\neq k} H_j^*}{1+H^*} R_k \left(1 - e^{-a_k/R_k T}\right) \\ \qquad + \sum_{j\neq k} \dfrac{4\pi r L f_T \alpha_T T^2}{\ell_k \ell_j} \dfrac{H_k^* H_j^*}{1+H^*} R_j \left(1 - e^{-a_j/R_j T}\right) . \end{cases}$$

Mit Hilfe der Schließungsbedingungen

(2.2.10) $$J_q = J_q^* \quad , \quad \dot{m}_k = \dot{m}_k^*$$

lassen sich nun die noch offenen phänomenologischen Koeffizienten L_{qq} und L_{kk} bzw. M_{kk} und M_{kj} in (2.1.21,24,25) bestimmen. Aus (2.2.3,10, 2.1.21) folgt durch Koeffizientenvergleich

(2.2.11) $$L_{qq} = 4\pi r L f_T \alpha_T T^2 .$$

Bei Vernachlässigung der Temperaturunterschiede zwischen Tropfen und Umgebung, also $H_k = H_k^* = 0$ für k=1,...n, verwenden wir die Maxwell-Gleichung zur Berechnung von L_{kk} und erhalten aus (2.2.1,10, 2.1.24)

(2.2.12) $$L_{kk} = \frac{4\pi r D_k f_{vk} \alpha_k p_{keq}}{R_k^2 T} \quad .$$

Die Berücksichtigung der Temperaturunterschiede führt unter Verwendung der Howell-Gleichung (2.2.9) in Verbindung mit (2.1.25,26, 2.2.10) zu der Gleichung

(2.2.13) $$L_{kk} \frac{1 + \sum_{j \neq k} H_j}{1 + H} = \frac{4\pi r D_k f_{vk} \alpha_k p_{keq}}{R_k^2 T} \frac{1 + \sum_{j \neq k} H_j^*}{1 + H^*} \quad ;$$

hieraus folgt erneut der Ausdruck (2.2.12) für den phänomenologischen Koeffizienten L_{kk} sowie die Gleichheit der Faktoren H_k und H_k^* :

(2.2.14) $$H_k = H_k^* \quad , \qquad k = 1, \ldots n \, .$$

Die Howell-Faktoren H_k sind unabhängig von den Antriebsfunktionen X_k^* und beeinflussen nur die Beträge, nicht aber das Vorzeichen der Anteile der einzelnen Komponenten an der Wachstumsrate; dies kommt in der Formulierung von $\dot{m}_k$ in (2.1.25,26) zum Ausdruck. Mit (2.2.12,14) lassen sich die Faktoren M_{kk} und M_{kj} explizit angeben:

(2.2.15) $$\begin{cases} M_{kk} = \dfrac{4\pi r D_k f_{vk} \alpha_k p_{keq}}{R_k^2 T} \; \dfrac{1 + \sum_{j \neq k} H_j}{1 + H} \\ M_{kj} = M_{jk} = \dfrac{4\pi r L f_T \alpha_T T^2}{\ell_k \ell_j} \; \dfrac{H_k H_j}{1 + H} \end{cases} \quad .$$

Die Gleichung für die Wachstumsrate $\dot{m}_k$ lautet dann

(2.2.16) $$\dot{m}_k = - M_{kk} A_k + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^{n} M_{kj} A_j$$

mit den Antriebsfunktionen A_i nach (2.1.27),

(2.2.17) $$A_i = R_i \left(1 - e^{-a_i / R_i T}\right),$$

und den aus (2.2.15) bekannten Koeffizienten M_{kk}, M_{kj}.

Gl. (2.2.16) beschreibt die Massenaufnahmerate $\dot{m}_k$ in Abhängigkeit der gegebenen Zustandsgrößen der Umgebung sowie ganz spezieller Eigenschaften des Tropfens. $\dot{m}_k$ wird durch alle absorbierbaren Gase beeinflußt; dies geschieht über die Antriebskräfte X_j^* bzw. die Antriebsfunktionen A_j und über die Faktoren H_j. Ursache ist die Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes zwischen dem Tropfen und seiner Umgebung, der durch die bei der Aufnahme aller Gase freiwerdenden Wärme hervorgerufen wird. Denn der Sättigungsdampfdruck eines Gases an der Tropfenoberfläche ist eine Funktion der Temperatur an dieser Stelle, also der Tropfentemperatur. Wenn jedoch eine als Funktion der Umgebungstemperatur T direkt berechenbare Antriebsfunktion eingeführt wird, muß die Wirkung der Temperaturdifferenz in Abhängigkeit der Aufnahmeraten der übrigen Komponenten $j \neq k$ bzw. deren Antriebsfunktionen A_j berücksichtigt werden. Die Bedeutung der Partialgase ist also in ihrem Einfluß auf die tatsächliche Tropfentemperatur zu sehen.

Wenn sich der Tropfen bzgl. eines Partialgases $j \neq k$ bei der Umgebungstemperatur im Gleichgewicht befindet ($A_j=0$), so hat dieses Gas über den Faktor H_j noch immer eine Bedeutung für $\dot{m}_k$. Die Aufnahmerate $\dot{m}_k$ ist nur dann unabhängig von der Komponente j, falls H_j und A_j gleichzeitig Null werden; dies ist aber nur möglich bei $p_j=p_{jeq}=0$, d.h., wenn diese Partialmasse weder im Tropfen noch in der Gasphase vorhanden ist.

Die Antriebsfunktion A_k ist eine Funktion der thermodynamischen Zustandsgrößen der Umgebung und spezieller Eigenschaften des jeweils betrachteten Tropfens. Wie in § I-3.2 wollen wir A_k aufspalten in eine sog. "Bulk-Antriebsfunktion" A_{kB} als eine für alle Tropfen einheitliche Referenzgröße und einen tropfenspezifischen Korrekturanteil ΔA_k. In A_{kB} wird der Einfluß der chemischen Referenzaffinität in einer wäßrigen Lösung

(2.2.18a) $$a_{k,ref} := R_k T \ln \frac{p_{keq,ref}}{p_k}$$

mit einem charakteristischen Referenzwert der Konzentration der betrachteten Komponente bei ebener Oberfläche, ausgedrückt durch den Sättigungsdampfdruck $p_{keq,ref}$, berücksichtigt:

(2.2.18b) $$A_{kB} := R_k \left(1 - e^{-a_{k,ref}/R_k T}\right)$$

Die Wahl des Referenzwertes der Konzentration muß der jeweils betrachteten Komponente angepaßt sein. Im Fall des Lösungsmittels wie etwa H_2O, das den Hauptbestandteil des Tropfens bildet, ist reines Wasser ein chrakteristischer Zustand, und wir setzen $p_{1eq,ref} = p_{1eq\infty}$. Für ein gelöstes Partialgas wie z.B. SO_2 ist der Referenzzustand so zu wählen, daß er für mittlere Konzentrationen gültig ist (vgl. Anhang C).

Der Korrekturterm ΔA_k lautet analog zu (I-3.2.2)

(2.2.19) $$\Delta A_k = - R_k \left(1 - e^{\varphi_k/R_k T}\right)$$

mit $$\varphi_k := a_k - a_{k,ref} = R_k T \ln \psi_k$$

$$\psi_k := \frac{p_{keq}}{p_{keq,ref}}$$

und berücksichtigt über ψ_k die Krümmungs- und Lösungseffekte; ψ_k wird in Anhang C berechnet. Aus (2.2.17-19) erhalten wir zwischen A_k, A_{kB} und ΔA_k den Zusammenhang

(2.2.20) $$A_k = \frac{1}{\psi_k} \left(A_{kB} + \Delta A_k\right).$$

Die Einführung von A_{kB}, ΔA_k in die Tropfenwachstumsgleichung (2.2.16) liefert

(2.2.21) $$\dot{m}_k = - \mathcal{M}_{kk} \left(A_{kB} + \Delta A_k\right) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^{n} \mathcal{M}_{kk} \left(A_{jB} + \Delta A_j\right)$$

mit den Koeffizienten

$$(2.2'.22)\quad \begin{cases} \mathcal{M}_{KK} := \dfrac{M_{KK}}{\psi_K} = \dfrac{4\pi r D_K f_{VK} \alpha_K p_{K\infty,ref}}{R_K^2 T} \dfrac{1 + \sum_{j \neq K} H_j}{1+H} \\ \mathcal{M}_{Kj} := \dfrac{M_{Kj}}{\psi_j} = \dfrac{4\pi r l f_T \alpha_T T^2}{\ell_j \ell_K} \dfrac{H_K H_j}{1+H} \dfrac{p_{j\infty,ref}}{p_{j\infty}} \end{cases} .$$

Die Korrekturterme ΔA_k, ΔA_j in (2.2.21) können mit den jeweiligen Koeffizienten zusammengefaßt werden:

$$(2.2.23)\quad \begin{cases} \mathcal{M}_{KK} := - \mathcal{M}_{KK} \Delta A_K \\ \mathcal{M}_{Kj} := - \mathcal{M}_{Kj} \Delta A_j . \end{cases}$$

Diese Korrekturkoeffizienten geben die Anteile an der Wachstumsrate $\dot{m}_k$ wieder, die durch die Abweichungen der Antriebsfunktionen A_k, A_j von ihren Referenzwerten aufgrund der speziellen Tropfeneigenschaften hervorgerufen werden. Mit (2.2.23) läßt sich die Tropfenwachstumsgleichung (2.2.21) in der Form

$$(2.2.24)\quad \dot{m}_K = - \mathcal{M}_{KK} A_{KB} + \mathcal{M}_{KK} + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq K)}}^{n} (\mathcal{M}_{Kj} A_{jB} - \mathcal{M}_{Kj})$$

schreiben, in der formal nur noch die Bulk-Antriebsfunktionen auftreten, während die Korrekturanteile ΔA_k, ΔA_j in den Koeffizienten $\mathcal{M}_{kk}$ und $\mathcal{M}_{kj}$ enthalten sind.

Analog zur Einführung der Kondensationsrate in § I-5.1 lautet die Aufnahmerate der k-ten Komponente durch das Tropfenensemble

$$(2.2.25)\quad J_k := \int_0^\infty \dot{m}_K f(m)\, dm .$$

Im Falle der Absorption von Spurengasen bezeichnet man die integrale Absorptionsrate J_k auch als rain-out- oder

wash-out-Rate. Mit (2.2.24,25) erhalten wir für J_k den phänomenologischen Ansatz

$$J_k = -\mathcal{K}_{kk} + \mathcal{R}_{kk} + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq k)}}^{n} (\mathcal{K}_{kj} A_{jB} - \mathcal{R}_{kj}) \tag{2.2.26}$$

mit den phänomenologischen Koeffizienten

$$\begin{Bmatrix} \mathcal{K}_{k\ell} \\ \mathcal{R}_{k\ell} \end{Bmatrix} = \int_0^\infty \begin{Bmatrix} \mathcal{M}_{k\ell} \\ \mathcal{N}_{k\ell} \end{Bmatrix} f(m)\, dm , \tag{2.2.27}$$

wobei l=k,j mit k,j=1,...n zu setzen sind.

Mit diesen Gleichungen sind die gesuchten Größen $\dot{m}_k$, J_k in Abhängigkeit der Zustandsgrößen der Umgebung und der Eigenschaften der betrachteten Komponente und des Tropfens vollständig bestimmt. Die Anwendung auf spezielle Partialgase setzt die Kenntnis des Gleichgewichtsdampfdruckes p_{keq} voraus, der von den physico-chemischen Prozessen innerhalb des Tropfens abhängt und für jeden Einzelfall bestimmt werden muß.

§ 3 SO_2-Absorption durch H_2O-gesättigte Tropfen

§ 3.1 Die spektrale und integrale Absorptionsrate

Ausgehend von der Massenwachstumsgleichung $\dot{m}_k$ aus § 2 soll nun der spezielle Fall der alleinigen Absorption von SO_2-Gas behandelt werden. Hierzu nehmen wir an, daß die Gasphase aus einer inerten Gasmischung sowie Wasserdampf und SO_2 besteht. Neben dem überwiegenden H_2O-Anteil soll der Tropfen nur gelöstes SO_2 enthalten sowie Produkte, die aus den chemischen Reaktionen des SO_2 entstanden sind, und Stoffe, die nicht mit anderen Komponenten und Phasen wechselwirken. Außerdem bestehe zwischen dem Tropfen und seiner Umgebung Gleichgewicht bzgl. Wasserdampf ($A_{H_2O}=0$).

Unter diesen Voraussetzungen kann der Tropfen als einziges Gas SO_2 aufnehmen oder abgeben. Wenn wir die aus der Theorie der irreversiblen Prozesse folgende allgemeine Gleichung für die Massenänderung (2.1.25) in Verbindung mit (2.2.15) auf diesen Spezialfall übertragen, so erhalten wir für die Absorption und Desorption von SO_2 pro Zeiteinheit:

(3.1.1) $$\dot{m}_{SO_2} = - M_{SO_2,SO_2} A_{SO_2}$$

(3.1.2) $$\begin{cases} A_{SO_2} = R_{SO_2}\left(1 - e^{-a_{SO_2}/R_{SO_2}T}\right) \\ \quad = R_{SO_2}\left(1 - \dfrac{p_{SO_2}}{p_{SO_2 eq}}\right) \end{cases}$$

(3.1.3) $$M_{SO_2,SO_2} = \frac{4\pi r D_{SO_2} f_{vSO_2} \alpha_{SO_2} p_{SO_2 eq}}{R^2_{SO_2} T} \; \frac{1 + H_{H_2O}}{1 + H_{H_2O} + H_{SO_2}}$$

(3.1.4) $$H_{H_2O} = \frac{D_1 \; f_{vH_2O} \alpha_{H_2O}}{L \; f_T \; \alpha_T} \; \frac{l^2_{H_2O}}{R^2_1 T^3} \; p_{1eq}$$

(3.1.5) $$H_{SO_2} = \frac{D_{SO_2} f_{vSO_2} \alpha_{SO_2}}{L \; f_T \; \alpha_T} \; \frac{l^2_{SO_2}}{R^2_{SO_2} T^3} \; p_{SO_2 eq}$$

(3.1.6) $$p_{1eq} = p_{1\,eq\infty}\, n_{H_2O}\, \exp\left(\frac{2\sigma v_{H_2O}}{R_1 T r}\right)$$

(3.1.7) $$p_{SO_2eq} = \frac{[SO_2]}{H_S}\quad \exp\left(\frac{2\sigma v_{SO_2}}{R_{SO_2} T r}\right)$$

(3.1.8) $$f_i = \begin{cases} 1 + 0.108\, N_{Sc_i}^{2/3} N_{Re} & \text{für } N_{Re} \leq 2.5 \\ 0.78 + 0.308\, N_{Sc_i}^{1/3} N_{Re}^{1/2} & \text{für } N_{Re} > 2.5 \end{cases}$$

: Ventilationskoeffizient für die i-te Partialmasse (zur Bedeutung von N_{Sc_i}, N_{Re} siehe Anh. A)

(3.1.9) $$\alpha_i = \left(\frac{D_i f_{vi}}{r\beta_i\sqrt{\frac{R_i T}{2\pi}}}\,\frac{r}{r+\lambda}\right)^{-1}$$

: Knudsen-Korrekturkoeffizient für die i-te Partialmasse

(3.1.10) $$f_T = \begin{cases} 1 + 0.108\, N_{Pr}^{2/3} N_{Re} & \text{für } N_{Re} \leq 2.5 \\ 0.78 + 0.308\, N_{Pr}^{1/3} N_{Re}^{1/2} & \text{für } N_{Re} > 2.5 \end{cases}$$

: Ventilationskoeffizient für Wärme (zur Bedeutung von N_{Pr}, N_{Re} siehe Anh.A)

$$\alpha_T = \left(\frac{\lambda f_T / \rho c_p}{r\beta_T\sqrt{\frac{R_0 T}{2\pi}}}\,\frac{r}{r+\lambda}\right)^{-1}$$

: Knudsen-Koeffizient für Wärme

In den Gleichungen (3.1.3-11) wurden folgende Symbole verwendet:

n_{H_2O} : Molenbruch von Wasser im Tropfen

v_{H_2O} : spezifisches Standardvolumen von Wasser, das gleich dem spezifischen Volumen von reinem Wasser ist; $v_{H_2O} \approx 1 g/cm^3$.

v_{SO_2} : spezifisches Standardvolumen von SO_2 in wäßriger Lösung

$[SO_2]$: Konzentration von in H_2O gelöstem SO_2 in Mol pro Volumeneinheit

H_S : Henry-Konstante; H_S=1.24 Mol/(1 atm) bei T=298K, p=1atm (Beilke et al., 1975)

λ : mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle

$\beta_{i,T}$: Akkommodationskoeffizient von Masse und Wärme

l_{SO_2} : Lösungswärme von SO_2; $l_{SO_2}=4.094 \times 10^9 cm^2/s^2$ bei T=25°C (Moelwyn und Hughes, 1970)

D_{SO_2} : Diffusionskoeffizient von SO_2 in Luft; $D_{SO_2}=D_{SO_2}=0.126 cm^2/s$ bei T=25°C (Schwartz und Freiberg, 1981)

Die Werte des Koeffizienten β_{SO_2} und des Standardvolumens sind unbekannt; bei praktischen Rechnungen werden $v_{SO_2}=v_{H_2O} \simeq 1 g/cm^3$ und $\beta_{SO_2}=\beta_{H_2O}=1$ gesetzt. Wie aus Abb. 3.1.1 hervorgeht, entsprechen sich die Knudsenkoeffizienten α_{SO_2}, α_{H_2O} und α_T wegen $\beta_{SO_2}=\beta_{H_2O}=\beta_T$ weitgehend hinsichtlich des Betrages und der Radienabhängigkeit. Die Zahlenwerte von D_{H_2O}, σ, λ, L, ν wurden aus Pruppacher und Klett (1978) übernommen.

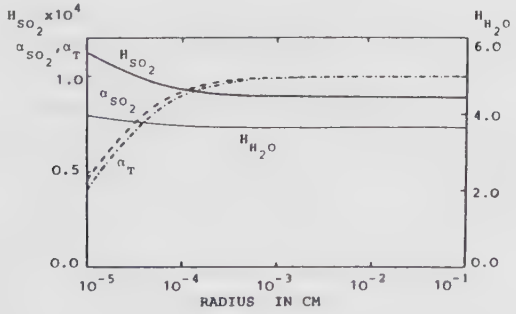


Abb. 3.1.1:
Abhängigkeit der Howellfaktoren H_i (——) von SO_2 (dicke Linie) und H_2O (dünne Linie) sowie der Knudsen-Koeffizienten von Masse α_{SO_2} (- - -) und Wärme α_T (—·—·) von dem Tropfenradius für T=298K, pH=3.5, $[Y^-]$=0. Für eine detaillierte Erläuterung des zugrundeliegenden Modells siehe § 5.1.

Die Herleitung der Wachstumsgleichung aus der Theorie der irreversiblen Prozesse in § 2.1 erfordert die Annahme einer homogenen flüssigen Phase; im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß das gelöste SO_2 und seine Folgeprodukte gleichmäßig im Tropfen verteilt sein sollen. Ein solcher Zustand ist nicht völlig unrealistisch, weil eine interne Zirkulation des Tropfens bestrebt ist, bestehende Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Daher entfällt in unserem Modell die Behandlung von Transportvorgängen innerhalb der flüssigen Phase.

Die Sättigungsdampfdrucke von H_2O und SO_2 an der Tropfenoberfläche (3.1.6,7) sind abhängig von dem Krümmungsradius des Tropfens und dem Gehalt an H_2O bzw. SO_2 im Tropfen; zu ihrer Bestimmung siehe Anhang C. Die aktuelle Konzentration von gelöstem SO_2 wird durch die ablaufenden chemischen Reaktionen entscheidend beeinflußt; mit diesem Problem werden wir uns in § 3.2 beschäftigen.

Das Auftreten des Howell-Faktors H_{H_2O} in (3.1.3) besagt, daß auch im Falle des Sättigungsgleichgewichtes bzgl. H_2O bei der Umgebungstemperatur T die Anwesenheit dieser Komponente die Massenaufnahme von SO_2 beeinflußt. Der Faktor verschwindet nur für $p_{1eq}=0$, was gleichbedeutend ist mit dem unrealistischen Zustand eines wasserfreien Tropfens. Wie aus Abb. 3.1.1 hervorgeht, zeigen H_{H_2O} und H_{SO_2} eine ähnliche Radienabhängigkeit. Da das Verhältnis $H_{SO_2}:H_{H_2O}$ unter typischen atmosphärischen Bedingungen stets unter 10^{-4} liegt, ist der Einfluß von Wasserdampf im Falle von $A_{H_2O}=0$ sehr gering.

Die Inkorporation von SO_2 in Tropfen ist Gegenstand vieler experimenteller und theoretischen Untersuchungen, z.B. Altwicker und Chapman (1981), Adamowicz (1979), Garland (1978), Hales (1972). Die meisten Autoren berechnen nur die Massenflüsse zum Tropfen hin und setzen sie

mit der Massenwachstumsrate gleich. Für die Flüsse verwenden sie sog. "Bulk-Drag-Ansätze", die aus dem Fick'schen Diffusionsgesetz durch Integration gewonnen werden; die Massentransfer-Koeffizienten enthalten zum Teil Terme, die aus der Berücksichtigung von sog. Oberflächenfilmen resultieren. Solche Bulk-Drag-Modelle beruhen auf empirischen Überlegungen und entsprechen bei Vernachlässigung der Oberflächenfilme in physikalischer Hinsicht dem Modell der Maxwell-Gleichung (vgl. Herleitung von (A-1.13) für H_2O). Eine solche Beschreibung ist aber im Gegensatz zu (3.1.1) prinzipiell nicht in der Lage, den Einfluß eines weiteren Gases der Umgebung, das vom Tropfen aufgenommen werden kann, wiederzugeben.

Wenn der Sättigungsdampfdruck von SO_2 verschwindet, also $p_{SO_2eq}=0$, ist der Tropfen in Bezug auf SO_2 ständig übersättigt und kann eine unbegrenzte Menge an SO_2 aufnehmen, während eine Desorption unmöglich ist. In der Literatur wird dieser Fall als "irreversible SO_2-Aufnahme" bezeichnet, das Gegenteil hierzu, $p_{SO_2eq}\neq 0$, als "reversible SO_2-Aufnahme". An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß die Terme "irreversibel" und "reversibel" für die Absorption in keinem Zusammenhang mit den gleichlautenden Begriffen der Thermodynamik stehen; denn in beiden Fällen handelt es sich zweifellos um thermodynamisch irreversible Prozesse. Um Mißverständnisse zu vermeiden, werden die Begriffe "reversible" und "irreversible Absorption" nicht aus der Literatur übernommen.

Anstelle der Antriebsfunktion A_{SO_2} sollen die Bulk- (Referenz-) und Korrekturanteile eingeführt werden, so daß sich unter Verwendung von (2.2.18-24) die zu (3.1.1-3) alternative Form der Absorptionsrate eines Tropfens ergibt:

(3.1.13) $$\dot{m}_{SO_2} = - \mathcal{M}_{SO_2,SO_2} A_{SO_2 B} + \mathcal{RM}_{SO_2,SO_2}$$

mit $$A_{SO_2 B} = R_{SO_2} \left(1 - e^{-\alpha_{SO_2,ref}/R_{SO_2} T}\right)$$

$$= R_{SO_2} \left(1 - \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2 eq,ref}}\right)$$

$$\mathcal{M}_{SO_2,SO_2} = \frac{4\pi r D_{SO_2} f_{VSO_2} \alpha_{SO_2}}{R^2_{SO_2} T} \cdot \frac{1 + H_{H_2O}}{1 + H_{H_2O} + H_{SO_2}} p_{SO_2 eq,ref}$$

$$\mathcal{RM}_{SO_2,SO_2} = \mathcal{M}_{SO_2,SO_2} R_{SO_2} \left(\frac{p_{SO_2 eq}}{p_{SO_2 eq,ref}} - 1\right)$$

$p_{SO_2 eq,ref}$: Sättigungsdampfdruck von SO_2 über der ebenen Oberfläche einer Lösung mit der Referenzkonzentration $[SO_2]_{ref}$.

Die integrale Absorptionsrate J_{SO_2} setzt sich aus den spektralen Absorptionsraten $\dot{m}_{SO_2}$ aller Tropfen des Spektrums zusammen:

(3.1.14) $$J_{SO_2} := \int_0^\infty \dot{m}_{SO_2} f(m)\, dm .$$

Der phänomenologische Ansatz für J_{SO_2} lautet nach (2.2.26,27)

(3.1.15) $$J_{SO_2} = - \mathcal{K}_{SO_2,SO_2} A_{SO_2,B} + \mathcal{R}_{SO_2,SO_2}$$

mit den phänomenologischen Koeffizienten

(3.1.16) $$\begin{Bmatrix} \mathcal{K}_{SO_2,SO_2} \\ \mathcal{R}_{SO_2,SO_2} \end{Bmatrix} = \int_0^\infty \begin{Bmatrix} \mathcal{M}_{SO_2,SO_2} \\ \mathcal{RM}_{SO_2,SO_2} \end{Bmatrix} f(m)\, dm .$$

§ 3.2 Chemische Prozesse im Tropfen

Der Sättigungsdampfdruck von SO_2 ist nach (3.1.7) direkt proportional zu der Konzentration des im Tropfen gelösten SO_2. Diese Größe wiederum wird ganz entscheidend durch die im Tropfen ablaufenden chemischen Umsetzungen beeinflußt, von denen die wichtigsten hier angesprochen werden sollen (vgl. Beilke et al., 1975).

Das in den Tropfen eingedrungene SO_2 wird in Wasser gelöst,

(3.2.1) $$(SO_2)_{Gas} + H_2O \rightleftharpoons SO_2 \cdot H_2O \,.$$

Der mathematische Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonzentration von SO_2-Gas an der Tropfenoberfläche und dem Gehalt an gelöstem SO_2 im Tropfen wird durch das Henry-Gesetz (3.1.7, C-28) beschrieben.

Das gelöste Gas SO_2 reagiert zu HSO_3^-- und H^+-Ionen,

(3.2.2) $$SO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \,,$$

während praktisch keine schweflige Säure H_2SO_3 in der Lösung vorliegt. Ein weiterer Bildungsmechanismus von HSO_3^- setzt die Beteiligung der OH^--Radikale voraus; seine Bedeutung gegenüber (3.2.2) ist aber gering. Die zeitliche Änderung der Konzentration von HSO_3^- durch die Reaktion (3.2.2) wird beschrieben durch

(3.2.3) $$\frac{d[HSO_3^-]}{dt} = k_{+1}[SO_2] - k_{-1}[H^+][HSO_3^-] \quad +)$$

mit den bei T=298K gemessenen Werten der Konstanten für die Hinreaktion $k_{+1}=3.4\times10^6 s^{-1}$ und für die Rück-

---

+) Mit $[A]$ wird die Konzentration der Komponente A in Mol pro Volumeneinheit bezeichnet.

reaktion $k_{-1}=2x10^{8}$ l/(Mol s). Allgemein kann man annehmen, daß sich in sehr kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen $[SO_2]$, $[H^+]$ und $[HSO_3^-]$ einstellt, das durch das diagnostische Massenwirkungsgesetz in der Form

$$(3.2.4) \qquad \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[SO_2]} = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} := k_1 = 1.74x10^{-2}\,\text{Mol/l} \quad (T=298K)$$

: 1. Dissoziationskonstante

beschrieben wird.

Das Ion HSO_3^- kann zu $SO_3^=$ und H^+ dissoziieren:

$$(3.2.5) \qquad HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^= + H^+.$$

Die rein ionische Reaktion (3.2.5) läuft ebenfalls so rasch ab, daß zu ihrer Beschreibung eine Betrachtung der Gleichgewichtskonzentrationen ausreicht:

$$(3.2.6) \qquad \frac{[SO_3^=][H^+]}{[HSO_3^-]} = k_2 = 6.24x10^{-8}\,\text{Mol/l} \quad (T=298K)$$

: 2. Dissoziationskonstante

In den Verbindungen SO_2, HSO_3^- und $SO_3^=$ ist der Schwefel 4-wertig; die Gesamtheit dieser drei Stoffe wird künftig wie in der Literatur üblich als S(IV) bezeichnet.

Zur Entstehung der Sulfationen $SO_4^=$ durch Oxidation der S(IV)-Komponenten gibt es Untersuchungen, die u.a. von Hegg und Hobbs (1978) und Graedel und Weschler (1981) zusammengestellt wurden. Es existieren sowohl unkatalysierte Oxidationen durch O_2 und O_3 als auch katalysierte Oxidationen in Anwesenheit von geringen Konzentrationen bestimmter Metallverbindungen wie z.B. Sulfate und Chloride von Eisen, Mangan und Kupfer. Trotz zahl-

reicher Untersuchungen besteht jedoch noch immer Unsicherheit über die quantitative Bedeutung und den Ablauf der einzelnen Oxidationsmechanismen unter atmosphärischen Bedingungen. Die mathematische Formulierung der Entstehungsrate von $SO_4^=$ hängt davon ab, welche Reaktionsmechanismen man zugrunde legt, und welche Stoffe im Tropfen als Katalysatoren vorhanden sind. Da aber dieses Problem nicht Gegenstand der Überlegungen in diesem Kapitel ist, soll die prognostische Gleichung für $[SO_4^=]$ nicht näher spezifiziert werden.

Bei der Dissoziation von Sulfatkomponenten gemäß

(3.2.7) $$SO_4^= + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$$

(3.2.8) $$HSO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_4$$

stellt sich ebenfalls in hinreichend kurzer Zeit ein Gleichgewicht ein; die Konzentrationen genügen dann den Beziehungen

(3.2.9) $$\frac{[HSO_4^-]\,[H^+]}{[H_2SO_4]} = k_{s1} = 0.4\,\text{Mol/l}\,,$$

(3.2.10) $$\frac{[SO_4^=]\,[H^+]}{[HSO_4^-]} = k_{s2} = 1.2\text{x}10^{-2}\,\text{Mol/l};$$

die Werte der Dissoziationskonstanten k_{s1} und k_{s2} gelten für T=298K und wurden von Adamowicz (1978) übernommen.

§ 3.3 Das prognostische Gleichungssystem

Die Berechnung der Absorptionsrate eines einzelnen Tropfens $\dot{m}_{SO_2}$ und des Tropfenensembles J_{SO_2} kann mit Hilfe eines prognostischen Gleichungssystems modelliert werden, das die simultan ablaufenden wichtigsten physikalischen und chemischen Prozesse berücksichtigt. Dabei werde der Fall betrachtet, daß jeder Tropfen neben den S(IV)- und Sulfationen zusätzlich negative Y^--Ionen einer weiteren Komponente enthält, die aber an keinen chemischen Reaktionen beteiligt sein sollen. Hierdurch wird, wenn auch in grober Vereinfachung, die Existenz weiterer ionisierter Stoffe im Tropfen berücksichtigt. Das Modell soll folgenden einschränkenden Annahmen unterliegen: Die Umgebungstemperatur ist konstant; die bei dem Lösungsvorgang freiwerdende Wärme wird vernachlässigt ($l_{SO_2}=0$, $H_{SO_2}=0$); Absorptionsprozesse beeinflussen das Tropfenspektrum nicht; der Tropfen und seine Umgebung ruhen; der Massendiffusionsfluß von SO_2 ist divergenzfrei.

Für jeden einzelnen Tropfen gelten die folgenden Bedingungen:

- Elektroneutralität des Tropfens

$$(3.3.1)\qquad \begin{cases} [H^+] = [OH^-] + [HSO_3^-] + 2[SO_3^{=}] \\ \qquad\qquad + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{=}] + [Y^-] \end{cases}$$

- Dissoziationsgleichgewicht von Wasser

$$(3.3.2)\qquad [H^+]\,[OH^-] = \mathcal{K}_W = 10^{-14}\,\mathrm{Mol}^2/\mathrm{l}^2$$

: Dissoziationskonstante von H_2O

- Dissoziationsgleichgewicht von gelöstem SO_2
  (vgl. (3.2.4)

(3.3.3) $$[HSO_3^-] = k_1 [SO_2] / [H^+]$$

- Dissoziationsgleichgewicht von HSO_3^- (vgl. (3.2.6))

(3.3.4) $$[SO_3^=] = k_2 [HSO_3^-] / [H^+]$$

- Entstehung von $SO_4^=$
  Das Bildungsgesetz soll nicht näher spezifiziert werden.

(3.3.5) $$\frac{d[SO_4^=]}{dt} = X([H^+], [SO_3^=], [HSO_3^-] \cdots)$$

- Dissoziationsgleichgewicht von HSO_4^- (vgl. (3.2.10))

(3.3.6) $$[HSO_4^-] = [H^+][SO_4^=] / k_{D2}$$

- Dissoziationsgleichgewicht von H_2SO_4 (vgl. (3.2.9))

(3.3.7) $$[H_2SO_4] = [H^+][HSO_4^-] / k_{D1}$$

- Konzentration aller schwefelhaltigen Komponenten

(3.3.8) $$[S_T] = [SO_2] + [HSO_3^-] + [SO_3^=] + [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^=]$$

Die Gleichungen (3.3.1-8) beschreiben die chemischen Verhältnisse im Tropfeninnern; das Massenwachstum des Tropfens durch Aufnahme von SO_2-Gas wird durch Zustandsgrößen der Umgebung bestimmt.

- Massenwachstumsrate (vgl. (3.1.1))

(3.3.9a) $$\dot{m}_{SO_2} = - M_{SO_2,SO_2} A_{SO_2}$$

bzw. mit (3.1.2,3) und unter Berücksichtigung der obigen Modellannahmen:

(3.3.9b) $$\dot{m}_{SO_2} = 4\pi r D_{SO_2} \alpha_{SO_2} \left(\varrho_{SO_2} - \frac{p_{SO_2 eq}}{R_{SO_2} T} \right).$$

Zwischen den Größen, die die Gasphase und den Tropfen charakterisieren, bestehen zwei zusätzliche Schließungsbedingungen:

- Massenerhaltung der schwefelhaltigen Komponenten
  Die zeitliche Änderung von $[S_T]$ ist mit der Massenzunahme des Tropfens durch SO_2-Aufnahme gekoppelt.

(3.3.10) $$\dot{m}_{SO_2} = \frac{4}{3}\pi r^3 \overline{m}_{SO_2} \frac{d[S_T]}{dt}$$

mit $\overline{m}_{SO_2}$ = 64g/Mol: Molmasse von SO_2

- Henry-Gesetz (vgl. 3.1.7, C-29b,28)

(3.3.11) $$p_{SO_2 eq} = \gamma\, p_{SO_2 eq\infty} = \gamma \frac{[SO_2]}{H_S}$$

mit $$\gamma := \exp\left(\frac{2\sigma v_{SO_2}}{R_{SO_2} T r}\right)$$: Krümmungskorrektur

Die Gleichungen (3.3.1-11) sind für jeden der N Tropfen des Ensembles gültig.

- Integrale Absorptionsrate (vgl. 3.1.14)

(3.3.12) $$J_{SO_2} = \int_0^\infty \dot{m}_{SO_2} f(m)\, dm$$

- Massenbilanzgleichung für SO_2
  Unter Berücksichtigung der einschränkenden Annahmen zu Beginn dieses § ändert sich die Partialdichte ϱ_{SO_2} der Umgebung nur durch Absorptionsprozesse:

(3.3.13) $$\frac{\partial \varrho_{SO_2}}{\partial t} = -J_{SO_2}$$

Die zeitliche Entwicklung des Systems bestehend aus N Tropfen und der Gasphase mit den (11N+2) Unbekannten $[H^+]$, $[OH^-]$, $[SO_2]$, $[HSO_3^-]$, $[SO_3^{=}]$, $[H_2SO_4]$, $[HSO_4^-]$, $[SO_4^{=}]$, $[S_T]$, $\dot{m}_{SO_2}$, $p_{SO_2 eq}$ für jeden der N Tropfen sowie

ϱ_{SO_2} und J_{SO_2} wird durch die (11N+2) Gleichungen (3.3.1-13) beschrieben. Ohne weiter auf den Entstehungsmechanismus des $SO_4^{=}$ einzugehen, läßt sich ein gekoppeltes System von (3N+2) prognostischen und diagnostischen Gleichungen für die (3N+2) Unbekannten $[H^+]$, $[SO_4^{=}]$, $\dot{m}_{SO_2}$, J_{SO_2}, ϱ_{SO_2} ableiten:

(3.3.14) $$\frac{d[H^+]}{dt} = -\frac{\chi}{\phi}\frac{d[SO_4^{=}]}{dt} + \frac{3}{4\pi r^3 \bar{m}_{SO_2}} \dot{m}_{SO_2} \frac{1}{\phi}$$

(3.3.15) $$\frac{d[SO_4^{=}]}{dt} = \chi$$

(3.3.16) $$\dot{m}_{SO_2} = 4\pi r D_{SO_2} \alpha_{SO_2} (\varrho_{SO_2} - \psi)$$

(3.3.17) $$J_{SO_2} = \int_0^\infty \dot{m}_{SO_2} f(m)\, dm$$

(3.3.18) $$\frac{\partial \varrho_{SO_2}}{\partial t} = -J_{SO_2}$$

(3.1.19)
$$\begin{cases} \chi = \chi([H^+]) \\ = 1 + \dfrac{[H^+]}{k_{D2}} + \dfrac{[H^+]^2}{k_{D1} k_{D2}} \\ - \dfrac{1 + k_1/[H^+] + k_1 k_2/[H^+]^2}{k_1 (1 + 2 k_2/[H^+])} \left(\dfrac{[H^+]^2}{k_{D2}} + 2[H^+] \right) \end{cases}$$

(3.1.20)
$$\begin{cases} \psi = \psi([H^+], [SO_4^{=}]) \\ = \dfrac{\gamma}{R_{SO_2} T H_S k_1} \cdot \\ \cdot \dfrac{[H^+]^2 (1 - [SO_4^{=}]/k_{D2}) - [H^+](2[SO_4^{=}] + [\gamma^-]) - k_W}{1 + 2 k_2/[H^+]} \end{cases}$$

(3.3.21)

$$
\begin{cases}
\phi = \phi\left([H^+], [SO_4^=]\right) \\
= \dfrac{[SO_4^=]}{k_{S2}} - 1 + \dfrac{2[SO_4^=]+[y^-]}{[H^+]} + \dfrac{k_W}{[H^+]^2} \\
+ \dfrac{[SO_4^=]}{k_{S2}}\left(1 + \dfrac{2[H^+]}{k_{S1}}\right) + \dfrac{1 + k_1/[H^+] + k_1 k_2/[H^+]^2}{k_1\left(1 + 2k_2/[H^+]\right)} \cdot \\
\cdot \left\{ 2[H^+]\left(1 - \dfrac{[SO_4^=]}{k_{S2}}\right) - \left(2[SO_4^=] + [y^-]\right) \right. \\
\left. + \dfrac{2k_2}{1 + 2k_2/[H^+]}\left(1 - \dfrac{[SO_4^=]}{k_{S2}} - \dfrac{2[SO_4^=]+[y^-]}{[H^+]} - \dfrac{k_W}{[H^+]^2}\right) \right\}
\end{cases}
$$

Bei Vorgabe der Anfangsbedingungen $[H^+]_o$, $[SO_4^=]_o$, $\varrho_{SO_2,o}$ und des Tropfenspektrums f(m) können aus diesem Gleichungssystem die gesuchten (3N+2) Größen ϱ_{SO_2}, J_{SO_2}, $\dot{m}_{SO_2}$, $[SO_4^=]$ und $[H^+]$ bzw. der pH-Wert des Tropfens,

(3.3.22) $$pH = -\log_{10}[H^+]$$

mit $[H^+]$ in Mol/l,

durch numerische Integration im Prinzip berechnet werden. Die restlichen Unbekannten $[SO_2]$, $[HSO_3^-]$, $[SO_3^=]$, $[H_2SO_4]$, $[OH^-]$, $[S_T]$, $p_{SO_2 eq}$ lassen sich dann aus den diagnostischen Beziehungen (3.3.1-8,11) bestimmen.

Bei zusätzlichen Annahmen über den Ablauf bestimmter Prozesse folgt anstelle von (3.3.1-13) oder (3.3.14-18) ein vereinfachtes Gleichungssystem, das u.U. analytisch gelöst werden kann. Solche Spezialfälle für charakteristische atmosphärische Bedingungen sollen in dem folgenden § 4 behandelt werden.

§ 4 Spezialfälle der SO_2-Absorption

§ 4.1 Charakteristische physico-chemische Verhältnisse im Tropfen

Unter normalen Bedingungen enthält die Atmosphäre säurebildende Spurengase und Aerosole. In Abhängigkeit von der Konzentration dieser Stoffe nimmt der Säuregrad von Regen-, Wolken- oder Nebelwasser charakteristische Werte an. Der pH-Wert des Wassers von Regen schwankt zwischen 3 und 6 (de Pena und Bowersox, 1979, Church, 1979), von Wolken zwischen 4 und 6 (Hegg und Hobbs, 1981) und von Nebel zwischen 3 und 4 (Waldman et al., 1982); niedrigere Werte können in Einzelfällen in stark verunreinigten Regionen auftreten. Für diesen relevanten pH-Bereich zwischen 3 und 6 kann man abschätzen, ob und welche der in § 3.3 aufgeführten Komponenten des Tropfens ihrer Konzentration entsprechend vernachlässigbar sind oder dominieren.

In § 3.3 haben wir angenommen, daß zwischen den verschiedenen S(IV)- und Sulfat-Komponenten jeweils ein Dissoziationsgleichgewicht besteht. Die Gleichgewichtskonzentrationen lassen sich als Funktion der $[H^+]$-Konzentration oder hiermit gleichbedeutend des pH-Wertes errechnen; in Abb. 4.1.1 sind die Anteile der einzelnen

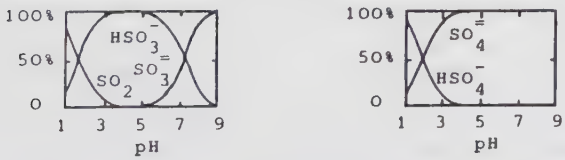


Abb. 4.1.1:
Molenbrüche (in %) von gelöstem SO_2, HSO_3^- und $SO_3^=$ bzw. H_2SO_4, HSO_4^- und $SO_4^=$ in Bezug auf die Gesamtmenge von S(IV) bzw. der Sulfate als Funktion des Säuregrades der wäßrigen Lösung (nach Graedel und Weschler, 1981).

Komponenten an der Gesamtmenge S(IV) bzw. der Sulfate in Abhängigkeit des pH-Wertes nach Graedel und Weschler (1981) dargestellt. Es zeigt sich, daß in dem Bereich $3 \leq pH \leq 6$ S(IV) fast ausschließlich in Form von HSO_3^- vorliegt; dagegen dominiert für $pH \leq 2$ das gelöste SO_2 und für $pH \geq 7$ die $SO_3^=$-Ionen. In Bezug auf die Sulfat-Komponenten enthält eine wäßrige Lösung mit $pH > 3$ überwiegend $SO_4^=$ und mit $pH < 2$ HSO_4^-, während der Anteil der Schwefelsäure H_2SO_4 in dem betrachteten pH-Bereich unbedeutend ist.

Zwischen den H^+- und OH^--Konzentrationen besteht in wäßriger Lösung das Dissoziationsgleichgewicht (3.3.2). Hieraus läßt sich abschätzen, daß die Größe $[OH^-]$ in der Elektroneutralitätsbedingung (3.3.1) wegen

(4.1.1) $$[H^+] \gg [OH^-]$$

gegenüber den übrigen negativ geladenen Ionen vernachlässigbar gering ist, falls die Bedingung

(4.1.2) $$[H^+] \gg \sqrt{k_W} = 10^{-7}\ Mol/\ell$$

erfüllt ist. Für typische atmosphärische Werte $pH \leq 6$, d.h. $[H^+] \geq 10^{-6}$ Mol/l, kann $[OH^-]$ mit hinreichender Genauigkeit außer Betracht bleiben.

Bei Vernachlässigung einer bestimmten Komponente ist aber in jedem Einzelfall zu prüfen, ob ihre Existenz nicht Voraussetzung zur Bildung eines weiteren Stoffes ist, der berücksichtigt werden soll. Beispiele hierfür sind das im Tropfen gelöste SO_2 sowie $SO_3^=$, die zur Entstehung von HSO_3^- bzw. $SO_4^=$ erforderlich sind. Falls HSO_3^- bzw. Sulfatkomponenten in dem Modell behandelt werden sollen, sind auch gelöstes SO_2 bzw. $SO_3^=$ explizit in die Rechnungen miteinzubeziehen; anderenfalls muß die Entstehung der weiteren Komponenten durch zusätzliche Zwangsbedingungen gewährleistet werden.

§ 4.2 Unbegrenzte SO_2-Aufnahme

In diesem § soll der Ablauf chemischer Prozesse im Tropfen soweit vereinfacht werden, daß das verbleibende Gleichungssystem (3.3.14-18) für die Größen $\dot{m}_{SO_2}$, $[H^+]$ bzw. pH, J_{SO_2}, ϑ_{SO_2} analytisch lösbar ist. Hierzu nehmen wir an, daß die S(IV)-Komponenten ausschließlich in Form von HSO_3^- vorliegen, d.h.

(4.2.1a) $$[SO_2] = 0, \quad [SO_3^=] = 0,$$

und vernachlässigen sämtliche Sulfatkomponenten,

(4.2.1b) $$[H_2SO_4] = 0, \quad [HSO_4^-] = 0, \quad [SO_4^=] = 0, \quad \chi = 0,$$

sowie die OH^--Radikale und Y^--Ionen,

(4.2.1c) $$[OH^-] = 0, \quad [Y^-] = 0.$$

Diese Annahmen bedeuten, daß das in den Tropfen eingedrungene SO_2-Gas unendlich schnell und vollständig zu HSO_3^- dissoziiert, während ein Übergang von HSO_3^- zu $SO_3^=$ unendlich langsam erfolgt und außerdem kein Entstehungsmechanismus für $SO_4^=$ existiert. In mathematischer Formulierung lauten die zugehörigen Zwangsbedingungen in Bezug auf das Gleichungssystem (3.3.14-18):

(4.2.2) $$k_1 = \infty, \quad k_2 = 0, \quad k_4 = 0.$$

Darüberhinaus werden in diesem § Knudsen-Effekte vernachlässigt,

(4.2.3) $$\alpha_{SO_2} = 1.$$

Unter Berücksichtigung dieser einschränkenden Annahmen ergibt sich aus (3.3.14-18) das vereinfachte prognostische Gleichungssystem

(4.2.4) $$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{3}{4\pi r^3} \frac{1}{\bar{m}_{SO_2}} \dot{m}_{SO_2}$$

(4.2.5) $$\dot{m}_{SO_2} = 4\pi r \, D_{SO_2} \, \varrho_{SO_2}$$

(4.2.6) $$J_{SO_2} = \int_0^\infty \dot{m}_{SO_2} \, f(m) \, dm$$

(4.2.7) $$\frac{\partial \varrho_{SO_2}}{\partial t} = - J_{SO_2} \, ,$$

das analytisch integriert werden kann. Die Lösungen für $[H^+]$, $\dot{m}_{SO_2}$, ϱ_{SO_2}, J_{SO_2} als Funktion der Zeit lauten

(4.2.8) $$[H^+] = [H^+]_0 + \frac{3 \varrho_{SO_2,0}}{4\pi r^2 \bar{r} N \bar{m}_{SO_2}} \left(1 - \exp(-4\pi D_{SO_2} \bar{r} N t)\right) ,$$

(4.2.9) $$\dot{m}_{SO_2} = 4\pi r \, D_{SO_2} \, \varrho_{SO_2,0} \exp(-4\pi D_{SO_2} \bar{r} N t)$$

(4.2.10) $$\varrho_{SO_2} = \varrho_{SO_2,0} \exp(-4\pi D_{SO_2} \bar{r} N t)$$

(4.2.11) $$J_{SO_2} = 4\pi \bar{r} N D_{SO_2} \varrho_{SO_2,0} \exp(-4\pi D_{SO_2} \bar{r} N t)$$

mit $$[H^+]_0 := [H^+](t = 0)$$

$$\varrho_{SO_2,0} := \varrho_{SO_2}(t = 0)$$

$$N := \int_0^\infty f(m) \, dm$$: Gesamtzahl der Tropfen pro Volumeneinheit

$$\bar{r} := \frac{1}{N} \int_0^\infty r \, f(m) \, dm$$: mittlerer Radius.

Das Ergebnis ist unabhängig von der Tropfentemperatur, solange D_{SO_2}=const. gesetzt wird.

Die Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}$ ist eine positiv-semidefinite Größe. Das bedeutet, daß der Tropfen nur SO_2 aufnehmen, aber niemals abgeben kann. Dies ist eine Folge der Annahme $[SO_2]=0$, die nach dem Henry-Gesetz (3.3.11) das Verschwinden des Sättigungsdampfdruckes, $p_{SO_2 eq}=0$, impliziert. Gleichgewicht zwischen Tropfen und Umgebung existiert nur für eine SO_2-freie Atmosphäre,

$$\dot{m}_{SO_2}=0 \quad , \quad p_{SO_2}=p_{SO_2 eq}=0 \, .$$

Unter den speziellen Modellbedingungen dieses § ist die Einführung des phänomenologischen Ansatzes (3.1.1) nicht möglich. Denn aus der Annahme $p_{SO_2 eq}=0$ folgt nach (3.1.2,3) für die Antriebsfunktion und den phänomenologischen Koeffizienten

$$\text{(4.2.12)} \qquad \begin{cases} A_{SO_2} = \begin{cases} -\infty & \text{für } p_{SO_2} > 0 \\ 0 & \text{für } p_{SO_2} = p_{SO_2 eq} = 0 \end{cases} \\ M_{SO_2, SO_2} = 0 \, , \end{cases}$$

so daß $\dot{m}_{SO_2}$ bei Verwendung dieser Formulierung für $p_{SO_2} > 0$ unbestimmt ist. Die Ursache für das Versagen des Ansatzes (3.1.1) liegt in der Abhängigkeit der Affinität $a_{SO_2} = \mu_{SO_2,\text{Lösung}} - \mu_{SO_2,\text{Gas}}$ von dem chemischen Potential des im Tropfen gelösten SO_2, das voraussetzungsgemäß nicht vorhanden ist; das chemische Potential einer nicht-existenten Komponente ist aber unbestimmt.

Die Funktionen $\dot{m}_{SO_2}$, ς_{SO_2} und J_{SO_2} aus (4.2.9-11) nehmen exponentiell mit der Zeit ab, während die Konzentration der H^+-Ionen nach (4.2.8) ansteigt; dabei streben die Größen asymptotisch gegen folgende Grenzwerte:

$$(4.2.13)\qquad \begin{cases} \lim\limits_{t\to\infty} [H^+] = [H^+]_0 + \dfrac{3\,\varrho_{SO_2,0}}{4\pi r^2 \bar{r} N \bar{m}_{SO_2}} \\ \lim\limits_{t\to\infty} \{\varrho_{SO_2}, \dot{m}_{SO_2}, J_{SO_2}\} = 0. \end{cases}$$

Dies ist der Gleichgewichtszustand des Systems. Die Gleichung für $[H^+](t\to\infty)$ besagt, daß der Endzustand eines Tropfens von seiner Größe abhängt; dabei ist der Tropfen um so saurer, je kleiner er ist. Zwar nimmt die Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}$ nach (4.2.9) und daher auch die Zahl der vorhandenen H^+-Ionen linear mit r zu, ihre Konzentration ist jedoch umgekehrt proportional zu dem Volumen, so daß die Ionen in größeren Tropfen stärker verdünnt werden. Damit liefert Gl. (4.2.13) die wichtige Aussage, daß die Tropfenzusammensetzung nach Abbau einer vorgegebenen Menge SO_2 ganz entscheidend von ihrer Größe abhängt.

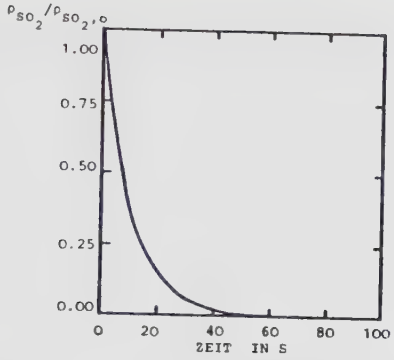
Ein charakteristisches Zeitmaß für die Annäherung an das Gleichgewicht ist die Abklingzeit τ, in der ϱ_{SO_2}, $\dot{m}_{SO_2}$, J_{SO_2} auf das 1/e-fache ihrer Anfangswerte abgesunken sind:

$$(4.2.14)\qquad \tau := (4\pi D_{SO_2} \bar{r} N)^{-1}.$$

Während der Zeit τ wird der größte Teil des vorhandenen SO_2-Gases abgebaut; dies erfolgt um so rascher, je mehr absorptionsfähige Tropfen vorliegen und je größer sie sind. Durch Vorgabe des Tropfenspektrums ist τ eindeutig festgelegt,und wir erhalten für alle Tropfen und unabhängig von den Anfangswerten $\varrho_{SO_2,0}$ und $[H^+]_0$ dieselbe Abklingzeit.

Wir wollen nun den zeitlichen Verlauf der spektralen Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}$ und des pH-Wertes spezieller Tropfengrößen sowie der Partialdichte ϱ_{SO_2} und der integralen Absorptionsrate J_{SO_2} für verschiedene Modellbedingungen untersuchen. Den Beispielen in Abb. 4.2.1 liegt eine

a)



b)

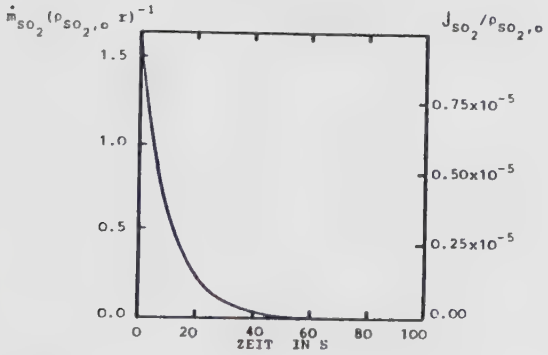


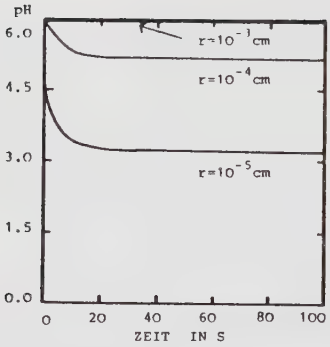
Abb. 4.2.1:

Partialdichte, Absorptionsrate und Säuregrad als Funktion der Zeit für eine Verteilung nach Clark bei pH_o=6.

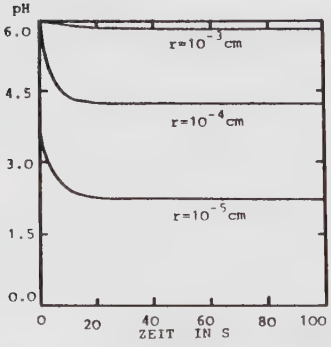
a) Normierte Partialdichte $\rho_{SO_2}/\rho_{SO_2,o}$

b) Normierte spektrale Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}/(\rho_{SO_2,o}\ r)$ in cm^2/s und normierte integrale Absorptionsrate $J_{SO_2}/\rho_{SO_2,o}$ in 1/s.

c)



d)



e)

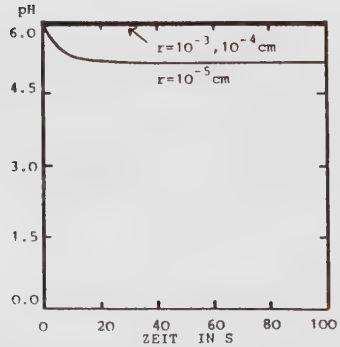


Abb. 4.2.1 (Forts.):

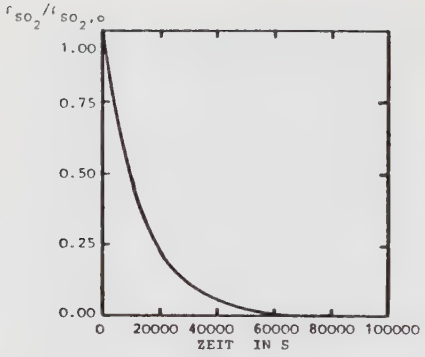
pH-Werte der Tropfen mit $r=10^{-5}$, 10^{-4}, 10^{-3}cm für c) $\varrho_{SO_2,o}=10^{-10}$g/cm^3, d) $\varrho_{SO_2,o}=10^{-9}$g/cm^3, e) $\varrho_{SO_2,o}=10^{-12}$g/cm^3.

Tropfenverteilung nach Clark (vgl. (I-5.3.1), Abb. I-5.3.1a) mit dem minimalen Radius $r_{min}=10^{-5}$cm, dem mittleren Radius $\bar{r}=6.1\times10^{-5}$cm und der Tropfengesamtzahl $N=10^{3}cm^{-3}$ zugrunde; damit ergibt sich für die Zeitkonstante der Wert $\tau=10.5$s. Nach (4.2.9-11) sind die normierten Funktionen $\varrho_{SO_2}/\varrho_{SO_2,o}$, $J_{SO_2}/\varrho_{SO_2,o}$ sowie $\dot{m}_{SO_2}/(\varrho_{SO_2,o}\,r)$ unabhängig von dem Anfangswert $\varrho_{SO_2,o}$ und ggf. von r. Die zeitliche Änderung der Partialdichte (siehe Abb. 4.2.1a) ist für die Größen J_{SO_2}, $\dot{m}_{SO_2}$, die zu ihr proportional sind, entscheidend, so daß in Abb. 4.2.1b ein entsprechender Kurvenverlauf zu erkennen ist.

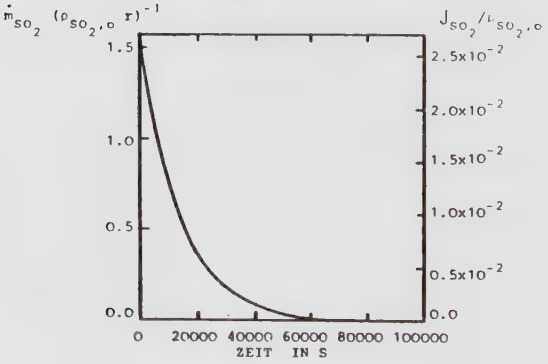
In Abb. 4.2.1c-e ist die Zeitabhängigkeit des pH-Wertes für Tropfen mit den Radien $r=10^{-5}$, 10^{-4}, 10^{-3}cm jeweils für die Anfangswerte $\varrho_{SO_2,o}=10^{-10}$, 10^{-9}, $10^{-12}g/cm^3$ bei $pH_o=6$ dargestellt. Der sich nach unendlich langer Zeit einstellende pH-Wert eines Tropfens ist bei gegebenem r um so niedriger, je mehr gasförmiges SO_2 am Anfang zur Verfügung steht. Zugleich wird ersichtlich, daß nicht in jedem Fall der anfängliche SO_2-Gehalt der Atmosphäre ausreichend ist, um bei allen Tropfen eine deutliche Versäuerung hervorzurufen, solange aus der Umgebung kein SO_2 nachgeliefert wird. Daher gilt für Tropfen mit $r \gg 10^{-2}$cm auch nach hinreichend langer Zeit $[H^+](t\to\infty)\simeq[H^+]_o$ und $pH(t\to\infty)\simeq pH_o$.

Wenn wir eine Regentropfenverteilung nach Marshall-Palmer (vgl. (I-5.3.3), Abb. I-5.3.1a) mit $\bar{r}=1.7\times10^{-2}$cm, $N=2.7\times10^{-3}cm^{-3}$ betrachten, so ist die Abklingzeit $\tau=13500s\simeq3.75$h wegen der kleineren Tropfenzahl um ein Vielfaches größer als im Fall der Clark-Verteilung. Das in der Atmosphäre vorhandene SO_2 wird also sehr langsam abgebaut (vgl. Abb. 4.2.2a,b für $\varrho_{SO_2,o}=10^{-10}g/cm^3$). Entsprechend des langen Zeitraumes mit einem großen SO_2-Angebot der Umgebung ist der sich einstellende pH-Wert (Abb. 4.2.2c) für Tropfen mit $r<10^{-3}$cm deutlich niedriger als im ersten Beispiel, während für $r>10^{-2}$cm ebenfalls $[H^+](t\to\infty)\simeq[H^+]_o$ gilt.

a)



b)



c)

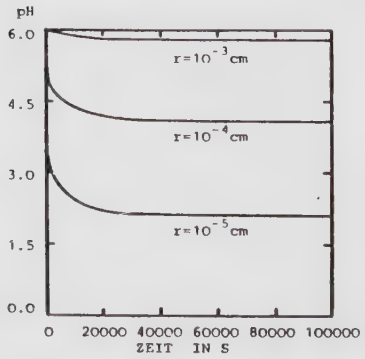


Abb. 4.2.2:
Wie Abb. 4.2.1a-c, jedoch für eine Verteilung nach Marshall-Palmer.

An dieser Stelle soll daraufhingewiesen werden, daß in dem vorliegenden Modell aufgrund der Annahme $p_{SO_2 eq}=0$ der Abbau von SO_2 durch Absorption auf die schnellstmögliche Weise erfolgt. Eine detaillierte Behandlung der chemischen Prozesse, wobei insbesondere das im Tropfen gelöste SO_2 explizit berücksichtigt wird, führt zu einer Verlangsamung des Aufnahmevorganges.

Bei der Behandlung fallender Tropfen wird die Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}$ durch Ventilationseffekte erhöht. Zu ihrer Berücksichtigung ist in (4.2.5) der Ventilationskoeffizient $f_{VSO_2} \geq 1$ einzuführen, und wir erhalten anstelle von (4.2.8-11) die Lösungen

(4.2.15) $$[H^+] = [H^+]_* + \frac{3\,\varrho_{SO_2,0}\,f_{VSO_2}}{4\pi r^2 \overline{f_{VSO_2} r}\, N \bar{m}_{SO_2}} \left(1 - e^{-t/\tau'}\right)$$

(4.2.16) $$\dot{m}_{SO_2} = 4\pi r\, \mathcal{D}_{SO_2} f_{VSO_2} \varrho_{SO_2,0}\, e^{-t/\tau'}$$

(4.2.17) $$\varrho_{SO_2} = \varrho_{SO_2,0}\, e^{-t/\tau'}$$

(4.2.18) $$J_{SO_2} = 4\pi \mathcal{D}_{SO_2} \overline{r f_{VSO_2}}\, N \varrho_{SO_2,0}\, e^{-t/\tau'}$$

mit $$\tau' := (4\pi \mathcal{D}_{SO_2} \overline{r f_{VSO_2}}\, N)^{-1} < \tau$$: Zeitkonstante

$$N \overline{r f_{VSO_2}} := \int_0^\infty r\, f_{VSO_2}\, f(m)\, dm > N \bar{r}$$

Wie diese Gleichungen zeigen, bewirkt die Ventilation wegen $\tau' < \tau$ einen rascheren SO_2-Abbau; das absorbierte SO_2 kommt in stärkerem Ausmaß den großen Tropfen mit $f_{VSO_2}/\overline{r f_{VSO_2}} > 1/\bar{r}$ zugute und führt zu einer Erhöhung der HSO_3^-- und der H^+-Konzentration im Vergleich zu ruhenden Tropfen derselben Größe. Dagegen wird die SO_2-Aufnahme kleiner Tropfen mit $f_{VSO_2}/\overline{r f_{VSO_2}} < 1/\bar{r}$ reduziert.

§ 4.3 Berücksichtigung von gelöstem SO_2 und HSO_3^--Ionen

§ 4.3.1 Das Modell der SO_2-Absorption

Ein Luftelement der Atmosphäre steht in einem ständigen Massenaustausch mit seiner Umgebung. Durch advektive und diffusive Flüsse können räumliche Unterschiede in den Konzentrationen der Partialgase, die z.B. durch Phasenumwandlungen oder Absorption der Komponenten entstehen, mehr oder weniger ausgeglichen werden. In diesem § wollen wir deshalb annehmen, daß die bestehenden Senken bzw. Quellen für SO_2 durch Zu- bzw. Abflüsse vollständig kompensiert werden und auf diese Weise eine zeitlich konstante Konzentration aufrechterhalten wird:

(4.3.1.1) $$\vartheta_{SO_2} = const.$$

Unter dieser Annahme kann das Gleichungssystem aus § 3.3 auch unter Berücksichtigung des im Tropfen gelösten SO_2 analytisch behandelt werden. Entsprechend dem Henry-Gesetz (3.3.11) ist bei den gegebenen Modellbedingungen der Sättigungsdampfdruck $p_{SO_2 eq}$ von Null verschieden, so daß der Tropfen SO_2 absorbieren oder desorbieren kann.

In diesem § machen wir folgende Vereinfachungen: Die Konzentration der $SO_3^=$-Ionen ist vernachlässigbar gering gegenüber dem gelösten HSO_3^-,

(4.3.1.2) $$[SO_3^=] = 0 \quad \text{bzw.} \quad k_2 = 0 .$$

Der Tropfen enthält weder Sulfatkomponenten,

(4.3.1.3) $$[H_2SO_4] = 0 , \; [HSO_4^-] = 0 , \; [SO_4^=] = 0, \; X = 0 ,$$

noch OH^--Ionen,

(4.3.1.4) $$[OH^-] = 0 \quad \text{bzw.} \quad k_w = 0 .$$

Unter Verwendung dieser Annahmen erhalten wir aus dem allgemeinen Satz prognostischer und diagnostischer Gleichungen (3.3.14-18) das folgende Gleichungssystem:

(4.3.1.5) $$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{1}{1+(2[H^+]-[\gamma^-])/k_1} \frac{3}{4\pi r^3 \overline{m}_{SO_2}} \dot{m}_{SO_2}$$

(4.3.1.6) $$\dot{m}_{SO_2} = 4\pi r D_{SO_2} \alpha_{SO_2} \left(\varrho_{SO_2} - \gamma \frac{[H^+]([H^+]-[\gamma^-])}{R_{SO_2} T H_S k_1}\right)$$

(4.3.1.7) $$J_{SO_2} = \int_0^\infty \dot{m}_{SO_2} f(m)\, dm .$$

Die analytische Berechnung von $\dot{m}_{SO_2}$, J_{SO_2} und $[H^+]$ bzw. pH erfordert die Lösung der prognostischen Differentialgleichung (4.3.1.5) in Verbindung mit (4.3.1.6); zur Durchführung der Rechnung und Begründung der Näherung

(4.3.1.8) $$1 + \frac{2[H^+] - [\gamma^-]}{k_1} \simeq 1 \quad \text{für} \quad pH \geqslant 3$$

siehe Anhang D. Nach (D-9a) lautet die Lösung für die gesuchte H^+-Konzentration als Funktion der Zeit unter Berücksichtigung der Näherung (4.3.1.8)

(4.3.1.9) $$[H^+] = \frac{[\gamma^-]}{2} + \frac{1}{a} \frac{([H^+]_0 - [\gamma^-]/2)\, a + tgh(\zeta(t-t_0))}{1 + a([H^+]_0 - [\gamma^-]/2)\, tgh(\zeta(t-t_0))}$$

mit

$$a := \left(\frac{\gamma / R_{SO_2} T H_S k_1}{\gamma [\gamma^-]^2 / 4 R_{SO_2} T H_S k_1) + \varrho_{SO_2}}\right)^{1/2}$$

$$\zeta := \frac{3 D_{SO_2} \alpha_{SO_2}}{r^2 \overline{m}_{SO_2}} \left\{\frac{\gamma}{R_{SO_2} T H_S k_1} \left(\frac{\gamma [\gamma^-]^2}{4 R_{SO_2} T H_S k_1} + \varrho_{SO_2}\right)\right\}^{1/2}$$

$$[H^+]_0 = [H^+]\,(t=0) .$$

Diese Lösung gilt unter der Nebenbedingung, daß ϱ_{SO_2} und $[\gamma^-]$ nicht gleichzeitig verschwinden, was aber bei der Untersuchung der SO_2-Absorption stets erfüllt ist.

Die Konzentrationen von gelöstem SO_2 und HSO_3^- lassen sich aus (3.3.1,3) bei gegebenen Modellbedingungen berechnen:

(4.3.1.10) $$[SO_2] = \frac{[H^+]([H^+] - [Y^-])}{k_1}$$

(4.3.1.11) $$[HSO_3^-] = [H^+] - [Y^-]$$

Da sie nur Funktionen von $[H^+]$ sind, ist ihre Zeitabhängigkeit durch (4.3.1.9) bestimmt.

Wir wollen nun zwei Spezialfälle der Lösung (4.3.1.9) betrachten. Die Vernachlässigung der Y^--Ionen, $[Y^-]=0$, führt zu

(4.3.1.12) $$[H^+] = \sqrt{\frac{\varrho_{SO_2} R_{SO_2} T H_s k_1}{\gamma}} \cdot \frac{[H^+]_o \sqrt{\gamma/\varrho_{SO_2} R_{SO_2} T H_s k_1} + tgh(\xi^*(t-t_o))}{1 + [H^+]_o \sqrt{\gamma/\varrho_{SO_2} R_{SO_2} T H_s k_1}\ tgh(\xi^*(t-t_o))}$$

mit $$\xi^* = \xi([Y^-]=0)$$

$$= \frac{3 D_{SO_2} \alpha_{SO_2}}{r^2 \overline{m}_{SO_2}} \sqrt{\frac{\gamma \varrho_{SO_2}}{R_{SO_2} T H_s k_1}} .$$

Die zusätzliche Annahme $[H^+]_o=0$ liefert die Gleichung

(4.3.1.13) $$[H^+] = \sqrt{\frac{\varrho_{SO_2} R_{SO_2} T H_s k_1}{\gamma}}\ tgh(\xi^*(t-t_o)) .$$

Bei Vernachlässigung der Krümmungs- und Knudsenkorrektur, d.h. $\gamma=1$, $\alpha_{SO_2}=1$, entspricht (4.3.1.13) der von Garland (1978) unter der Annahme $[S_T]=[HSO_3^-]+[SO_2] \approx [HSO_3^-]$ bestimmten Lösung, wenn dort außerdem Ventilationseffekte unberücksichtigt bleiben. Für $\varrho_{SO_2} \neq 0$ kann $[H^+]$ nach

(4.3.1.12) in Abhängigkeit von $[H^+]_o$ und ϱ_{SO_2} anwachsen oder absinken; entsprechen (4.3.1.6) wird der Tropfen SO_2 absorbieren oder desorbieren. Obwohl in beiden Lösungen (4.3.1.12,13) dieselbe Zeitkonstante ξ^* auftritt, unterscheidet sich der zeitliche Berlauf der resultierenen H^+-Konzentrationen. Die Abweichung ist durch den Term

$$[H^+]_o \, (\gamma / \varrho_{SO_2} R_{SO_2} T H_s k_1)^{1/2}$$

bedingt, der in Tab. 4.3.1.1 in Abhängigkeit von pH_o und ϱ_{SO_2} für $\gamma = 1$ angegeben ist. Die Werte zeigen, daß die zeitliche Änderung von $[H^+]$ um so schneller erfolgt, je niedriger ϱ_{SO_2} und pH_o als Modellbedingungen gewählt werden.

Der phänomenologische Ansatz für die Massenabsorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}$ läßt sich in diesem Modell aus (3.1.1-3,7) in Zusammenhang mit (4.3.1.9,10) bestimmen:

pH_o \ ϱ_{SO_2}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}
7	$3.5\text{x}10^{-2}$	$1.1\text{x}10^{-2}$	$3.5\text{x}10^{-3}$	$1.1\text{x}10^{-3}$
6	$3.5\text{x}10^{-1}$	$1.1\text{x}10^{-1}$	$3.5\text{x}10^{-2}$	$1.1\text{x}10^{-2}$
5	3.5	1.1	$3.5\text{x}10^{-1}$	$1.1\text{x}10^{-1}$
4	$3.5\text{x}10^{1}$	$1.1\text{x}10^{1}$	3.5	1.1
3	$3.5\text{x}10^{2}$	$1.1\text{x}10^{2}$	$3.5\text{x}10^{1}$	$1.1\text{x}10^{1}$

Tab. 4.3.1.1:
Abhängigkeit der dimensionslosen Größe $[H^+]_o (\varrho_{SO_2} T H_S k_1)^{-1/2}$ von pH_o und ϱ_{SO_2} (in g/cm^3).

(4.3.1.14) $$\dot{m}_{SO_2} = -M_{SO_2,SO_2} A_{SO_2}$$

mit $$M_{SO_2,SO_2} = 4\pi r D_{SO_2} \alpha_{SO_2} \frac{p_{SO_2 eq}}{R_{SO_2}^3 T}$$

$$= \frac{4\pi r D_{SO_2} \alpha_{SO_2} \gamma}{R_{SO_2}^2 T H_S k_1} \left([H^+]^2 - [H^+][Y^-]\right)$$

$$A_{SO_2} = R_{SO_2} \left(1 - e^{-a_{SO_2}/R_{SO_2} T}\right)$$

$$= R_{SO_2} \left(1 - \frac{\varrho_{SO_2} R_{SO_2} T H_S k_1}{\gamma\left([H^+]^2 - [H^+][Y^-]\right)}\right)$$

$$a_{SO_2} = R_{SO_2} T \ln \frac{p_{SO_2 eq}}{p_{SO_2}}$$

$$= R_{SO_2} T \ln \frac{\gamma\left([H^+]^2 - [H^+][Y^-]\right)}{R_{SO_2} T k_1 H_S \varrho_{SO_2}} .$$

Dieser Ansatz versagt in dem Spezialfall $[H^+]=[Y^-]$, was aber nach (4.3.1.10,11) nur dann möglich ist, wenn der Tropfen weder HSO_3^- noch gelöstes SO_2 enthält.

Die Wirkung des irreversiblen Flusses $\dot{m}_{SO_2}$ besteht darin, die Abweichungen vom Gleichgewicht zwischen der Umgebung mit dem aktuellen SO_2-Gehalt ϱ_{SO_2} und dem Tropfen mit der Konzentration $[SO_2]$ auszugleichen. Nach unendlich langer Zeit wird sich im Tropfen ein Gleichgewichtszustand einstellen. Da die Funktion $\tgh(\alpha t)$, $\alpha \neq 0$, mit wachsendem t gegen den Grenzwert

(4.3.1.15) $$\lim_{t \to \infty} \tgh(\alpha t) = 1 \qquad (\alpha \neq 0)$$

strebt, beträgt der Säuregrad des Tropfens, ausgedrückt durch die Konzentration der H^+-Ionen, im Gleichgewicht nach (4.3.1.9,15)

$$(4.3.1.16)\qquad \lim_{t\to\infty}[H^+]=\frac{[Y^-]}{2}+\sqrt{\frac{\gamma[Y^-]^2/4R_{SO_2}TH_Sk_1+\varrho_{SO_2}}{\gamma/R_{SO_2}TH_Sk_1}}\quad .$$

Aus (4.3.1.16) geht hervor, daß dieser Zustand allein durch die Partialdichte ϱ_{SO_2}, die Temperatur T und die Konzentration der Fremdionen $[Y^-]$ bestimmt ist. Die Tropfengröße geht nur in den Krümmungsterm γ ein; da γ für die kleinsten betrachteten Tropfen mit $r_{min}=10^{-5}$cm den maximalen Wert $\gamma=1.04$ annimmt, ist der Effekt jedoch gering. Der Gleichgewichtswert ist unabhängig vom Anfangswert $[H^+]_o$ bzw. pH_o. Wie (4.3.1.9,12) zeigen, darf $[H^+]_o$ dennoch nicht vernachlässigt werden, weil diese Größe den Ablauf der Gleichgewichtseinstellung beeinflußt.

Die Zeit τ, in der die Funktion $\tgh(\alpha t)$ auf das 0.76-fache ihres Endwertes angestiegen ist, beträgt

$$(4.3.1.17)\qquad \tau=\frac{1}{\alpha}$$

und errechnet sich nach (4.3.1.9) zu

$$(4.3.1.18)\qquad \tau=\frac{1}{\zeta}=\frac{r^2\bar{m}_{SO_2}}{3D_{SO_2}\alpha_{SO_2}}\left\{\frac{\gamma}{R_{SO_2}TH_Sk_1}\left(\frac{\gamma[Y^-]^2}{4R_{SO_2}TH_Sk_1}+\varrho_{SO_2}\right)\right\}^{-1/2}\quad .$$

Aus der mathematischen Struktur von (4.3.1.9) geht hervor, daß allgemein keine exakte Angabe darüber möglich ist, wie weit sich im Einzelfall die Werte für $t=\tau$ bereits dem Gleichgewichtszustand angenähert haben; dennoch kann τ als charakteristisches Zeitmaß für die Dauer der asymptotischen Gleichgewichtseinstellung interpretiert werden.

§ 4.3.2 Fallbeispiele

In diesem § sollen die Größen τ, $[H^+]$, $[HSO_3^-]$, $[SO_2]$, $\dot{m}_{SO_2}$, M_{SO_2,SO_2}, a_{SO_2} und J_{SO_2} anhand der Modellgleichungen (4.3.1.6,7,9-11,14,18) für ausgewählte Anfangsbedingungen ausgewertet werden.

In Abb. 4.3.2.1 ist die Zeitkonstante τ nach (4.3.1.18) als Funktion des Tropfenradius für T=298K +), $\rho_{SO_2}=10^{-12}$, 10^{-9}g/cm^3 jeweils bei $[Y^-]=0$ und 9×10^{-5}Mol/l doppeltlogarithmisch dargestellt. τ ist umgekehrt proportional zu ρ_{SO_2} und $[Y^-]$ und steigt für $r \geq 10^{-4}$cm nahezu proportional zu r^2 an. Die schwächere Zunahme bei den kleinsten Tropfen ist eine Folge der Berücksichtigung der Knudsen-Korrektur ($\alpha_{SO_2} \leq 1$) in (4.3.1.18), die den Betrag der Massenaufnahme des Tropfens reduziert; für $r=10^{-5}$cm beträgt der Knudsenfaktor nach (3.1.9) $\alpha_{SO_2}=0.46$, während für $r \geq 10^{-3}$cm $\alpha_{SO_2} \approx 1$ gilt (vgl. hierzu auch Abb. 3.1.1). Der Krümmungskorrektur kommt eine wesentlich geringere Bedeutung zu. Kleine Tropfen ($r \leq 10^{-3}$cm) besitzen eine Zeitkonstante $\tau \leq 1$s; wegen dieser kurzen Einstellzeit des Sättigungszustandes kann man bei der Modellierung der Absorptionsprozesse in guter Näherung annehmen, daß sich solche Tropfen ständig im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden. Die Zeitkonstante für Regentropfen beträgt dagegen bis zu 1000s. Während dieser Zeit können sich die Umgebungsbedingungen deutlich verändern; dies trifft besonders auf fallende Tropfen zu, deren Fallgeschwindigkeit nach Stokes (vgl. A-1.10) mehrere m/s beträgt. Bei der Behandlung fallender Tropfen sind jedoch Ventilationseffekte in Betracht zu ziehen, die die SO_2-Absorption großer Tropfen beschleunigen und die zugehörige Zeitkonstante reduzieren.

+) Alle Beispiele in §§ 4.3.2, 5.2 werden bei T=298K berechnet, weil nur bei dieser Temperatur für alle benötigten Größen H_s, k_1, D_{SO_2}, l_{SO_2} Werte vorliegen.

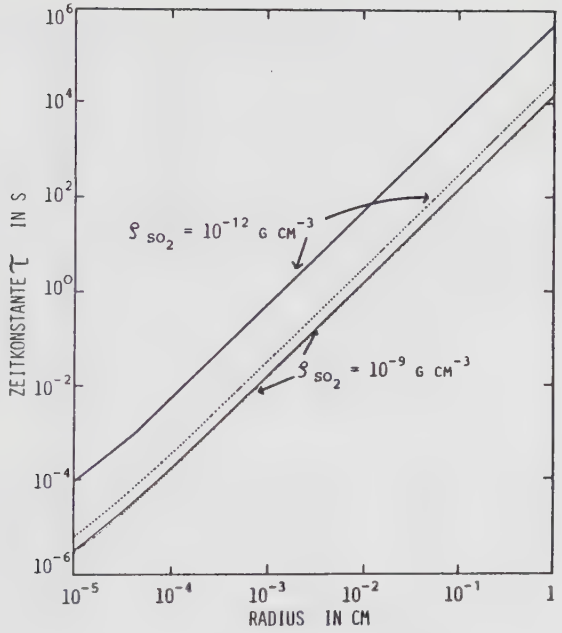


Abb. 4.3.2.1:

Zeitkonstante τ (in s) als Funktion des Tropfenradius für T=298K, $\rho_{SO_2}=10^{-12}$g/cm^3 (dicke Linie) und $\rho_{SO_2}=10^{-9}$g/cm^3 (dünne Linie), $[Y^-]$=0 (——) und $[Y^-]=9\times10^{-5}$Mol/l (- - -).

Der Einfluß der Tropfengröße auf den zeitlichen Verlauf von $\dot{m}_{SO_2}$, $[H^+]$, $[HSO_3^-]$ und $[SO_2]$ wird in den Abb. 4.3.2.2-5 für $\rho_{SO_2}=10^{-9}$g/cm^3, $[Y^-]$=0, T=298K und a) pH_o=4 sowie b) pH_o=6 dargestellt. Während sich der Gleichgewichtszustand im Radienbereich 10^{-5}cm $\leq r \leq 10^{-3}$cm auf der verwendeten Zeitskala von 10s nahezu unmittelbar einstellt, erkennt man für r=10^{-1}cm nach 10s nur geringe Abweichungen von dem Anfangszustand. In Abb. 4.3.2.2 ist die auf den Radius normierte Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}/r$ wiedergegeben. Ihr

Abb. 4.3.2.2:
Normierte Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}/r$ (in g/(s cm)) als Funktion der Zeit für $r=10^{-5}$, 10^{-2}, 10^{-1}cm, $\rho_{SO_2}=10^{-9}$g/cm^3, T=298K, $[Y^-]=0$ bei den verschiedenen Anfangswerten a) $pH_o=4$, b) $pH_o=6$.

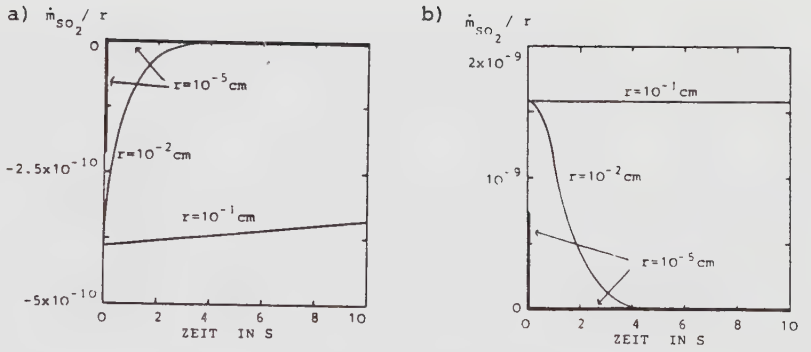
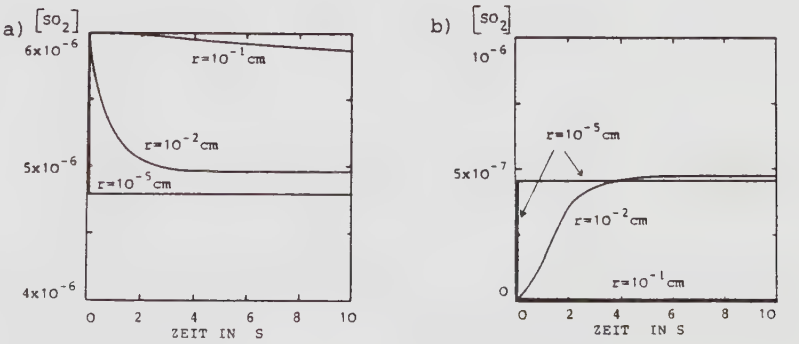


Abb. 4.3.2.3:
Konzentration von gelöstem SO_2 im Tropfen (in Mol/l) als Funktion der Zeit. Modellbedingungen wie Abb. 4.3.2.2.



Betrag wird für $r=10^{-5}$cm durch die Berücksichtigung der Knudsenkorrektur ($\alpha_{SO_2}(r=10^{-5}cm)=0.46$) um mehr als die Hälfte reduziert, wie ein Vergleich der Werte $\dot{m}_{SO_2}/r$ z.Zt. t=0 für die verschiedenen Radien $r=10^{-5}$, 10^{-2}, 10^{-1}cm zeigt. Das Vorzeichen von $\dot{m}_{SO_2}$ ist durch den Anfangswert der SO_2-Konzentration eindeutig bestimmt. Bei vorgegebenem $pH_o=4$ wird der Tropfen SO_2 desorbieren, so daß sich im Gleichgewicht eine geringere Konzentration von gelöstem SO_2 als zum Anfangszeitpunkt einstellt (Abb. 4.3.2.2a,3a); dagegen absorbiert der Tropfen SO_2 bei $pH_o=6$, und $[SO_2]$ wächst mit der Zeit an (Abb. 4.3.2.2b, 3b), wobei zur Gleichgewichtseinstellung längere Zeit als im Fall a) erforderlich ist.

Da sich die Konzentrationen der H^+- und HSO_3^--Ionen (Abb. 4.3.2.4) nach (3.3.1) nur um den festen Wert $[Y^-]$ unterscheiden, sind sie bei den gegebenen Modellbedingungen identisch. Der Gehalt an gelöstem SO_2 ist in beiden Fällen um mehrere Zehnerpotenzen geringer als der der HSO_3^--Ionen; dies zeigt, daß das im Tropfen vorhandene S(IV) fast vollständig in Form von HSO_3^- vorliegt, was mit der Näherung aus (4.3.1.8) im Einklang steht. Die unterschiedlichen Gleichgewichtswerte von $[H^+]$, $[HSO_3^-]$ und $[SO_2]$ der einzelnen Tropfengrößen bei gleichen Anfangs- und Umgebungsbedingungen sind eine Folge der Berücksichtigung der Krümmungskorrektur. Da ihr Einfluß mit zunehmender Tropfengröße verschwindet, sind die Endwerte für $r \gg 10^{-4}$cm nahezu gleich.

Die integralen Absorptionsraten J_{SO_2} (Abb. 4.3.2.5) wurden nach (4.3.1.7) für eine Tropfenverteilung nach Clark (vgl. (I-5.3.1), Abb. I-5.3.1a) und nach Marshall-Palmer (vgl. (I-5.3.3), Abb. I-5.3.1a) berechnet, die jeweils auf $N=1cm^{-3}$ normiert werden. Je mehr große Tropfen in dem Spektrum enthalten sind, desto höher liegt der Betrag von J_{SO_2} z.Zt. t=0. Die für das Tropfenensemble charakte-

Abb. 4.3.2.4:
Konzentration von H^+- und HSO_3^--Ionen im Tropfen (in Mol/l) als Funktion der Zeit. Modellbedingungen wie Abb. 4.3.2.2.

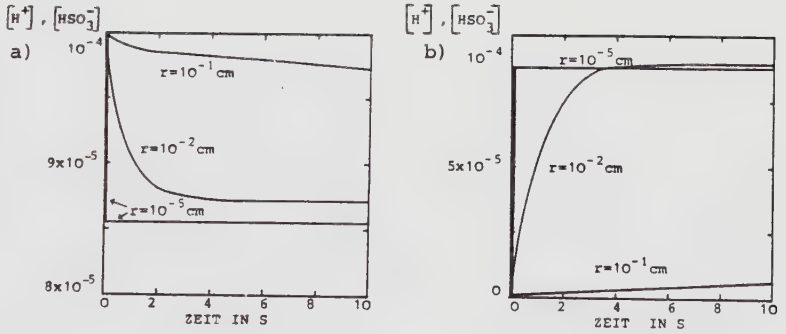
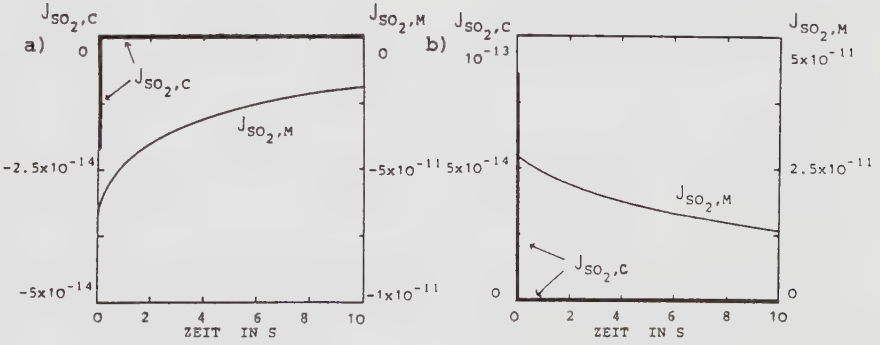


Abb. 4.3.2.5:
Integrale Absorptionsrate von SO_2 (in g/(cm^3s)) für eine Tropfenverteilung nach Clark ($J_{SO_2,C}$) und Marshall-Palmer ($J_{SO_2,M}$) als Funktion der Zeit. Modellbedingungen wie Abb. 4.3.2.2.

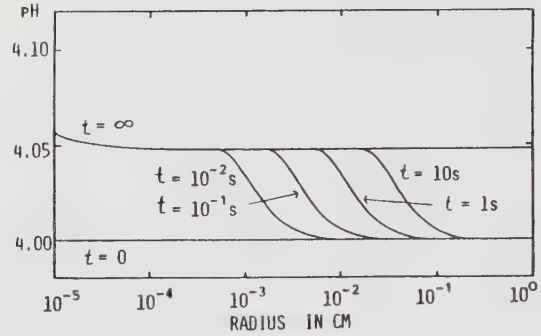


ristische Zeitkonstante ist bei Vorgabe der Clark-Verteilung wegen der Dominanz kleinster Tropfen mit $\tau \ll 1s$ um ein Vielfaches geringer als bei der Regentropfenverteilung nach Marshall-Palmer, für die der Betrag von J_{SO_2} nach einer Modellzeit von 10s gerade auf die Hälfte des Anfangswertes abgefallen ist.

Während in den Abb. 4.3.2.2-4 der Verlauf der jeweiligen Größen als Funktion der Zeit mit dem Radius als Scharparameter aufgetragen ist, verwenden wir in den Abb.4.3.2.6-9 die umgekehrte Darstellungsweise für den pH-Wert und den phänomenologischen Ansatz nach (4.3.1.14). Zu einem festen Zeitpunkt kann man das Tropfenensemble in drei Gruppen unterteilen. Dies sind die kleinsten Tropfen des Spektrums, die bereits ihren Gleichgewichtszustand erreicht haben, die größten Tropfen, deren Zustand sich kaum von dem z.Zt. t=0 unterscheidet, sowie diejenigen, die sich gerade in dem Übergangszustand befinden.

Der zeitliche Verlauf der pH-Werte (Abb. 4.3.2.6) ist abhängig von dem Vorzeichen von $\dot{m}_{SO_2}$; absorbierende Tropfen erniedrigen ihren pH-Wert (Abb. 4.3.2.6a), desorbierende erhöhen ihn (Abb. 4.3.2.6b). Der Säuregrad im Gleichgewicht, d.h. für $t=\infty$, hängt nach (4.2.1.16) nicht mehr von den Anfangswerten pH_o ab. Wie die Konzentrationen von H^+, HSO_3^- und gelöstem SO_2 ist er aber nur für Tropfen mit $r \gg 10^{-4}$cm radienunabhängig und variiert zwischen pH=4.056 und pH=4.048. Die Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}(t=0)$ (Abb. 4.3.2.7) und der Koeffizient M_{SO_2,SO_2} z.Zt. t=0 und $t=\infty$ (Abb. 4.3.2.8) nehmen für $r \gg 10^{-4}$cm gemäß den Bestimmungsgleichungen (4.3.1.14) nahezu linear mit dem Tropfenradius zu, bei kleineren Tropfen ist der Anstieg wegen der Knudsen-Korrektur stärker. Die (sehr geringen) Abweichungen der Affinität kleiner Tropfen (Abb. 4.3.2.9) zum Anfangszeitpunkt von einem konstanten Wert ist allein auf den Einfluß der Krümmung zurückzuführen. Im Gleich-

a)



b)

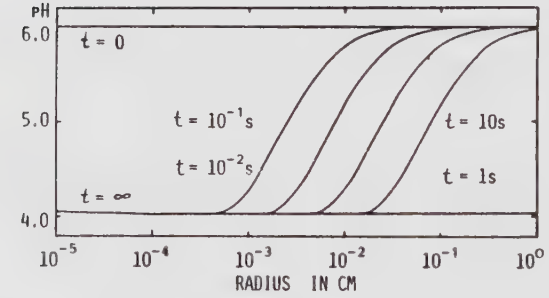


Abb. 4.3.2.6:
pH-Wert des Tropfens als Funktion des Tropfenradius für t=0, 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 10s und $t \longrightarrow \infty$, T=298K, $\varrho_{SO_2}=10^{-9}$g/cm^3, $[Y^-]=0$ bei den Anfangswerten
a) $pH_o=4$
b) $pH_o=6$.

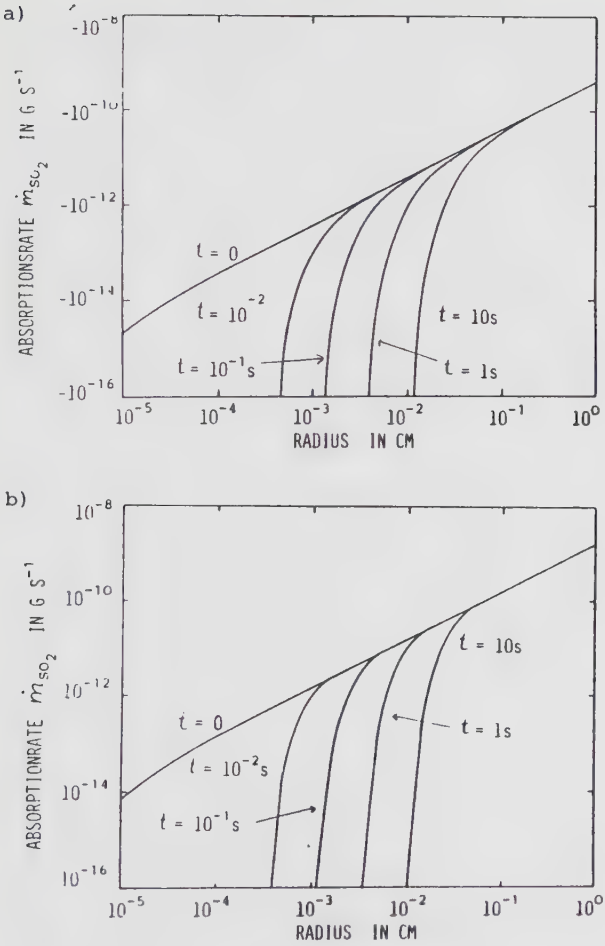


Abb. 4.3.2.7:
Absorptionsrate $\dot{m}_{SO_2}$ (in g/s) als Funktion des Tropfenradius. Modellbedingungen wie Abb. 4.3.2.6.

Abb. 4.3.2.8 (nächste Seite):
Phänomenologischer Koeffizient M_{SO_2,SO_2} (in K s g/cm^2) als Funktion des Tropfenradius. Modellbedingungen wie Abb. 4.3.2.6.

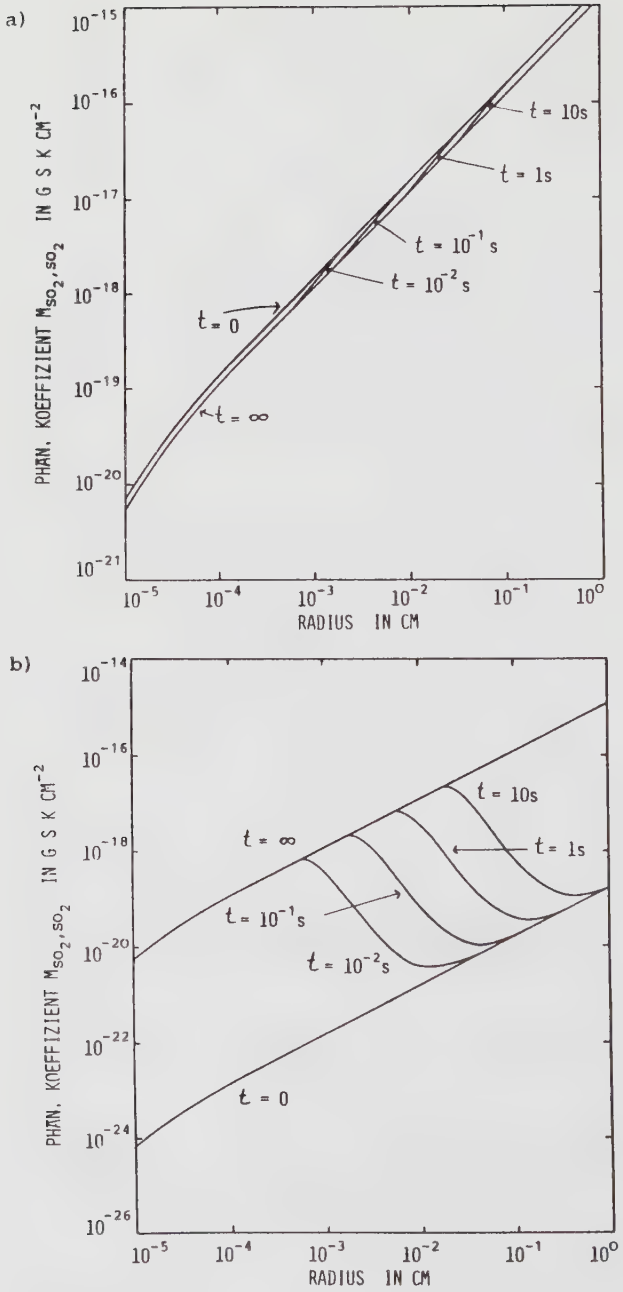

a)
PHAN. KOEFFIZIENT M_{SO_2,SO_2} IN G S K CM^{-2}
10^{-15}
10^{-16}
10^{-17}
10^{-18}
10^{-19}
10^{-20}
10^{-21}
t = 10s
t = 1s
$t = 10^{-1}$ s
$t = 10^{-2}$ s
t = 0
$t = \infty$
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
RADIUS IN CM
b)
PHAN. KOEFFIZIENT M_{SO_2,SO_2} IN G S K CM^{-2}
10^{-14}
10^{-16}
10^{-18}
10^{-20}
10^{-22}
10^{-24}
10^{-26}
t = 10s
$t = \infty$
t = 1s
$t = 10^{-1}$s
$t = 10^{-2}$s
t = 0
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
RADIUS IN CM

Abb. 4.3.2.8:

gewichtszustand gilt $\dot{m}_{SO_2}=0$, $a_{SO_2}=0$; für M_{SO_2,SO_2} erhalten wir einen endlichen Wert, der sich um so mehr von dem Anfangswert unterscheidet, je weiter der Zustand z.Zt. t=0 vom Gleichgewicht entfernt ist. Das Vorzeichen von $\dot{m}_{SO_2}$ ist maßgebend dafür, ob M_{SO_2,SO_2} mit der Zeit zu- oder abnimmt. Da M_{SO_2,SO_2} direkt proportional zu $[H^+]$ ist, wird der Koeffizient eines desorbierenden Tropfens mit der Zeit absinken (Abb. 4.3.1.8a), der eines absorbierenden Tropfens ansteigen (Abb. 4.3.2.8b).

In den vorangegangenen Beispielen haben wir uns ausschließlich mit der Bedeutung des Anfangswertes pH_o und des Tropfenradius auf die SO_2-Aufnahme beschäftigt. Die SO_2-Partialdichte der Umgebung entscheidet bei festem pH_o und $[Y^-]$ darüber, wieviel SO_2 zur Absorption zur Verfügung steht oder ob der Tropfen SO_2 desorbieren wird; je größer ϱ_{SO_2} ist, desto höher liegen die Gleichgewichtskonzentrationen $[SO_2]_\infty$, $[HSO_3^-]_\infty$, $[H^+]_\infty$. Ein Tropfen mit $r=10^{-1}$cm strebt bei $\varrho_{SO_2}=10^{-12}$g/cm^3, $pH_o=4$, $[Y^-]=0$ gegen den Gleichgewichtszustand $[SO_2]_\infty=4.72\times10^{-10}$Mol/l, $pH_\infty=5.548$, bei $\varrho_{SO_2}=10^{-9}$g/cm^3 jedoch gegen $[SO_2]_\infty=4.72\times10^{-7}$Mol/l und $pH_\infty=4.048$. Die vorgegebene Y^--Konzentration beeinflußt Vorzeichen und Ablauf der SO_2-Absorption sowie den sich einstellenden Säuregrad pH_∞. Die Wirkung von $[Y^-]>0$ besteht für t=0 nach (3.3.1,3) in einer Erniedrigung von τ, $[HSO_3^-]_\infty$ und $[SO_2]_\infty$ im Vergleich zu $[Y^-]=0$. Die Gleichgewichtskonzentration $[SO_2]_\infty$ ist aber nach dem Henry-Gesetz (3.3.11) unabhängig von $[Y^-]$, wohingegen pH mit steigendem $[Y^-]$ geringer wird. Die Modellannahmen $pH_o=4$, $r=10^{-1}$cm, $[Y^-]=0$ führen zu $\dot{m}_{SO_2}<0$ und $pH_\infty=4.048$; bei $[Y^-]=9\times10^{-5}$Mol/l erhalten wir dagegen $\dot{m}_{SO_2}>0$ und $pH_\infty=3.838$. Der Einfluß der Fremdionen sollte jedoch nur qualitativ gewertet werden, weil wir ihn in § 4.3.1 pauschal unter Vernachlässigung sämtlicher Wechselwirkungen im Tropfen berücksichtigt haben.

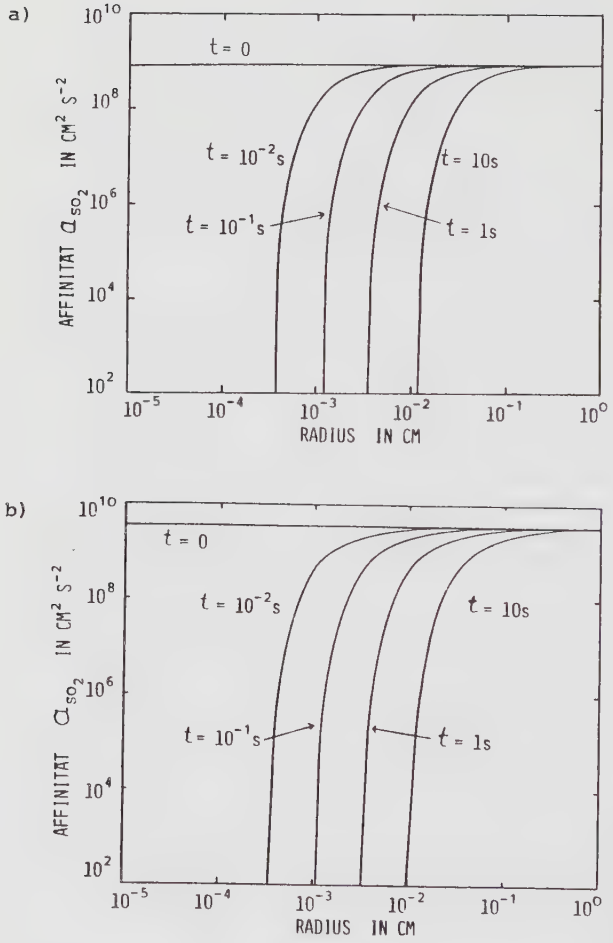


Abb. 4.3.2.9:

Chemische Affinität des Tropfens a_{SO_2} (in cm^2/s^2) als Funktion des Tropfenradius. Modellbedingungen wie Abb. 4.3.2.6.

§ 5 Simultane Aufnahme von SO_2- und H_2O-Gas

§ 5.1 Die spektralen und integralen Aufnahmeraten

Ein Tropfen, dessen Umgebung aus dem inerten Gas trockene Luft, SO_2 und Wasserdampf besteht, kann sowohl SO_2 als auch H_2O-Dampf aufnehmen oder abgeben. In §§ 2.1,2 wurde für den Fall, daß der Tropfen gleichzeitig mehrere Komponenten absorbieren kann, die Massenaufnahmerate für jeden dieser Stoffe aus der Theorie der irreversiblen Prozesse bestimmt; dieses Ergebnis soll hier verwendet werden.

Für das System erhalten wir aus (2.2.16) die Tropfenwachstumsrate aufgrund von Kondensation und Evaporation

$$\text{(5.1.1a)} \qquad \begin{cases} \dot{m}_{H_2O} = - M_{H_2O,H_2O} A_{H_2O} + M_{H_2O,SO_2} A_{SO_2} \\ \qquad =: \dot{m}_{H_2O,H_2O} + \dot{m}_{H_2O,SO_2} \end{cases}$$

und die Absorptions- oder Desorptionsrate von SO_2

$$\text{(5.1.1b)} \qquad \begin{cases} \dot{m}_{SO_2} = - M_{SO_2,SO_2} A_{SO_2} + M_{SO_2,H_2O} A_{H_2O} \\ \qquad =: \dot{m}_{SO_2,SO_2} + \dot{m}_{SO_2,H_2O} \end{cases}$$

mit den Antriebsfunktionen nach (2.2.17)

$$\text{(5.1.2)} \qquad \begin{cases} A_{H_2O} = R_1 \left(1 - e^{-a_{H_2O}/R_1 T}\right) \\ A_{SO_2} = R_{SO_2} \left(1 - e^{-a_{SO_2}/R_{SO_2} T}\right) , \end{cases}$$

den phänomenologischen Koeffizienten nach (2.2.15)

(5.1.3)
$$\begin{cases} M_{H_2O,H_2O} = \dfrac{4\pi r\, D_1\, f_{vH_2O}\, \alpha_{H_2O}\, p_{1eq}}{R_1^2\, T} \cdot \dfrac{1+H_{SO_2}}{1+H} \\ M_{SO_2,SO_2} = \dfrac{4\pi r\, D_{SO_2} f_{vSO_2} \alpha_{SO_2}\, p_{SO_2 eq}}{R_{SO_2}^2\, T} \cdot \dfrac{1+H_{H_2O}}{1+H} \\ M_{H_2O,SO_2} = M_{SO_2,H_2O} = \dfrac{4\pi r\, L\, f_T \alpha_T T^2}{\ell_{SO_2}\, \ell_{H_2O}} \cdot \dfrac{H_{H_2O}\, H_{SO_2}}{1+H} \end{cases}$$

und den sog. Howell-Faktoren (vgl. 2.2.8):

(5.1.4)
$$\begin{cases} H_{H_2O} = \dfrac{D_1\, f_{vH_2O}\, \alpha_{H_2O}}{L\, f_T\, \alpha_T} \cdot \dfrac{\ell_{H_2O}^2}{R_1^2\, T^3}\, p_{1eq} \\ H_{SO_2} = \dfrac{D_{SO_2} f_{vSO_2} \alpha_{SO_2}}{L\, f_T\, \alpha_T} \cdot \dfrac{\ell_{SO_2}^2}{R_{SO_2}^2\, T^3}\, p_{SO_2 eq} \\ H = H_{H_2O} + H_{SO_2}\,. \end{cases}$$

Die Abkürzungen $\dot{m}_{H_2O,H_2O} := - M_{H_2O,H_2O}\, A_{H_2O}$, $\dot{m}_{H_2O,SO_2} := M_{H_2O,SO_2}\, A_{SO_2}$ etc. in (5.1.1) wurden eingeführt, um in vereinfachter Schreibweise die Anteile der Aufnahmeraten zu kennzeichnen, die durch die Antriebsfunktionen A_{H_2O} bzw. A_{SO_2} verursacht werden.

Die phänomenologischen Koeffizienten in (5.1.3) sind definitionsgemäß unabhängig von den Antriebsfunktionen. Sie ändern ihren Wert nicht bei einer Variation der relativen Feuchte oder der Partialdichte von SO_2 bei sonst gleichbleibenden Modellbedingungen.

Die Gleichungen beider Aufnahmeraten (5.1.1a,b) zeigen, daß $\dot{m}_{H_2O}$ und $\dot{m}_{SO_2}$ durch die gemeinsame Wirkung von Wasserdampf- und SO_2-Affinitäten hervorgerufen werden. Wenn sich der Tropfen z.B. mit seiner Umgebung bzgl. Wasserdampf bei der Temperatur T im Gleichgewicht befindet, so wird eine von Null verschiedene Antriebsfunktion A_{SO_2}

dennoch Kondensation oder Evaporation hervorrufen; ein umgekehrter Effekt gilt auch für einen bzgl. SO_2 gesättigten Tropfen. Außerdem verursacht bereits die Anwesenheit des zweiten Gases eine Erhöhung der Diagonalkoeffizienten M_{H_2O,H_2O} und M_{SO_2,SO_2}, weil im Vergleich zu (I-3.1.10) anstelle des Terms $(1+H)^{-1}$ nun der Ausdruck $(1+H_k)(1+H_i+H_k)^{-1}$ tritt. Da aber H_{SO_2} unter normalen Bedingungen höchstens 0.01% von H_{H_2O} beträgt, ist dieser Einfluß gering.

Die Ursache für die Wechselwirkungen zwischen SO_2 und H_2O liegt in der Berücksichtigung der durch Kondensations- und Lösungsprozesse freiwerdenden Wärme, die die Tropfentemperatur mit den Massenaufnahmeraten koppelt (vgl. 2.1.22). Wenn wir dagegen $l_{H_2O}=l_{SO_2}=0$ setzen, so folgt $H_{H_2O}=H_{SO_2}=0$ sowie $M_{H_2O,SO_2}=M_{SO_2,H_2O}=0$; d.h., daß die Wachstumsraten allein von den Zustandsgrößen der jeweils betrachteten Komponente abhängen. In diesem Modell verschwinden die Wechselwirkungen von H_2O und SO_2 nur in dem Fall, daß eine der beiden Komponenten weder in dem Gasgemisch noch im Tropfen vorhanden ist, also bei gleichzeitigem $p_{keq}=0$ und $p_k=0$.

Wir wollen nun den stationären Zustand $\dot{m}_k=0$ für eine der Komponenten $k=H_2O$, SO_2 diskutieren. Aus (5.1.1) folgt die Antriebsfunktion im stationären Zustand $(A_k)_s$ in Abhängigkeit von A_j,

$$(A_k)_s = \frac{M_{kj}}{M_{kk}} A_j \quad . \tag{5.1.5}$$

Der tatsächliche Sättigungsdampfdruck $(p_k)_{eq}$ ist gleich dem Sättigungsdampfdruck bei der aktuellen Tropfentemperatur,

$$(p_k)_{eq} = p_{keq}(T_r) \quad , \tag{5.1.6}$$

und läßt sich aus der Stationaritätsbedingung (5.1.5) unter Verwendung von (2.2.17,2.1.16) in Abhängigkeit

der Umgebungstemperatur berechnen:

$$(5.1.7)\qquad \begin{cases} (p_K)_{eq} = p_{Keq}(T)\,(1+\dfrac{M_{Kj}}{M_{KK}}\,\dfrac{1}{R_K}\,A_j) \\ \qquad = p_{Keq}(T)\,(1+\dfrac{M_{Kj}}{M_{KK}}\,\dfrac{R_j}{R_K}\,(1-\dfrac{p_j}{p_{jeq}(T)})\,. \end{cases}$$

Der Temperaturunterschied T_r-T, demzufolge $(p_k)_{eq} \neq p_{keq}(T)$, verschwindet nur für den Fall, daß $\dot{m}_{H_2O}$ und $\dot{m}_{SO_2}$ gleichzeitig Null werden, d.h., wenn Gleichgewicht bzgl. aller Komponenten mit $A_{H_2O}=A_{SO_2}=0$ besteht.

Im Fall des stationären Zustandes für die SO_2-Absorption erhalten wir aus (5.1.7) folgende Beziehung zwischen dem Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur des Tropfens und der Umgebung:

$$(5.1.8)\quad p_{SO_2eq}(T_r) = (p_{SO_2})_{eq} \left\{ \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} \right\} p_{SO_2eq} \quad \text{für} \begin{cases} A_{H_2O} > 0 & \text{Verdunstung} \\ A_{H_2O} < 0 & \text{Kondensation.} \end{cases}$$

Das bedeutet, daß der SO_2-Sättigungsdampfdruck für einen kondensierenden (verdunstenden) Tropfen stets größer (kleiner) ist als für einen bzgl. H_2O gesättigten Tropfen.

Wie in § 2.2 sollen die Antriebsfunktionen A_{H_2O} und A_{SO_2} in für alle Tropfen gültige Bulk- oder Referenzanteile, $A_{H_2O,B}$ und $A_{SO_2,B}$, sowie diesbezügliche Korrekturterme, ΔA_{H_2O} und ΔA_{SO_2}, zerlegt werden. Wir definieren als Bulk-Antriebsfunktionen

$$(5.1.9)\qquad \begin{cases} A_{H_2O,B} = R_1\,(1 - e^{-a_{H_2O,B}/R_1T}) \\ A_{SO_2,B} = R_{SO_2}\,(1 - e^{-a_{SO_2,B}/R_{SO_2}T}) \end{cases}$$

mit den Bulk- oder Referenzaffinitäten

$$(5.1.10)\qquad \begin{cases} a_{H_2O,B} = R_1 T \ln \dfrac{P_{1eq,ref}}{P_1} \\ a_{SO_2,B} = R_{SO_2} T \ln \dfrac{P_{SO_2eq,ref}}{P_{SO_2}} \end{cases}$$

und als Korrekturterme

$$(5.1.11)\qquad \begin{cases} \Delta A_{H_2O} = -R_1 \left(1 - e^{\varphi_{H_2O}/R_1 T}\right) \\ \Delta A_{SO_2} = -R_{SO_2} \left(1 - e^{\varphi_{SO_2}/R_{SO_2} T}\right) \end{cases}$$

$$\varphi_K = a_K - a_{K,B} = R_K T \ln \psi_K$$

$$\psi_K = \frac{P_{Keq}}{P_{Keq,ref}} \qquad (K = H_2O, SO_2),$$

so daß sich aus (2.2.24) die alternativen Formulierungen für die Kondensations- und Absorptionsrate eines Tropfens ergeben:

$$(5.1.12)\qquad \begin{cases} \dot m_{H_2O} = -\mathcal{M}_{H_2O,H_2O} A_{H_2O,B} + \mathcal{RL}_{H_2O,H_2O} \\ \qquad\qquad + \mathcal{M}_{H_2O,SO_2} A_{SO_2,B} - \mathcal{RL}_{H_2O,SO_2} \\ \dot m_{SO_2} = -\mathcal{M}_{SO_2,SO_2} A_{SO_2,B} + \mathcal{RL}_{SO_2,SO_2} \\ \qquad\qquad + \mathcal{M}_{SO_2,H_2O} A_{H_2O,B} - \mathcal{RL}_{SO_2,H_2O}. \end{cases}$$

Die auftretenden Koeffizienten folgen aus (2.2.22,23,19) und sind in Tab. 5.1.1 zusammengestellt.

Als Referenzzustand für die Komponente H_2O eignet sich ein Tropfen aus reinem Wasser, also

$$(5.1.13)\qquad P_{1eq,ref} = P_{1eq\infty}.$$

$$\mathcal{M}_{H_2O,H_2O} = M_{H_2O,H_2O}\,\frac{p_{1\,eq,ref}}{p_{1\,eq}} = \frac{4\pi r\, D_1 f_{vH_2O}\,\alpha_{H_2O}\,p_{1\,eq,ref}}{R_1^2\,T}\,\frac{1+H_{SO_2}}{1+H}$$

$$\mathcal{M}_{SO_2,SO_2} = M_{SO_2,SO_2}\,\frac{p_{SO_2\,eq,ref}}{p_{SO_2\,eq}} = \frac{4\pi r\, D_{SO_2} f_{vSO_2}\,\alpha_{SO_2}\,p_{SO_2\,eq,ref}}{R_{SO_2}^2\,T}\,\frac{1+H_{H_2O}}{1+H}$$

$$\mathcal{M}_{H_2O,SO_2} = M_{H_2O,SO_2}\,\frac{p_{SO_2\,eq,ref}}{p_{SO_2\,eq}} = \frac{4\pi r\, D_{SO_2} f_{vSO_2}\,\alpha_{SO_2}\,p_{SO_2\,eq,ref}}{R_{SO_2}^2\,T}\,\frac{\ell_{SO_2}}{\ell_{H_2O}}\,\frac{H_{H_2O}}{1+H}$$

$$\mathcal{M}_{SO_2,H_2O} = M_{SO_2,H_2O}\,\frac{p_{1\,eq,ref}}{p_{1\,eq}} = \frac{4\pi r\, D_1 f_{vH_2O}\,\alpha_{H_2O}\,p_{1\,eq,ref}}{R_1^2\,T}\,\frac{\ell_{H_2O}}{\ell_{SO_2}}\,\frac{H_{SO_2}}{1+H}$$

$$\mathcal{M}_{H_2O,H_2O} = -\mathcal{M}_{H_2O,H_2O}\,\Delta A_{H_2O} = -\frac{4\pi r\, D_1 f_{vH_2O}\,\alpha_{H_2O}\,p_{1\,eq}}{R_1\,T}\left(1-\frac{p_{1\,eq,ref}}{p_{1\,eq}}\right)\frac{1+H_{SO_2}}{1+H}$$

$$\mathcal{M}_{SO_2,SO_2} = -\mathcal{M}_{SO_2,SO_2}\,\Delta A_{SO_2} = -\frac{4\pi r D_{SO_2} f_{vSO_2}\,\alpha_{SO_2}\,p_{SO_2\,eq}}{R_{SO_2}\,T}\left(1-\frac{p_{SO_2\,eq,ref}}{p_{SO_2\,eq}}\right)\frac{1+H_{H_2O}}{1+H}$$

$$\mathcal{M}_{H_2O,SO_2} = -\mathcal{M}_{H_2O,SO_2}\,\Delta A_{SO_2} = -\frac{4\pi r D_{SO_2} f_{vSO_2}\,\alpha_{SO_2}\,p_{SO_2\,eq}}{R_{SO_2}\,T}\left(1-\frac{p_{SO_2\,eq,ref}}{p_{SO_2\,eq}}\right)\frac{H_{H_2O}}{1+H}\,\frac{\ell_{SO_2}}{\ell_{H_2O}}$$

$$\mathcal{M}_{SO_2,H_2O} = -\mathcal{M}_{SO_2,H_2O}\,\Delta A_{H_2O} = -\frac{4\pi r\, D_1 f_{vH_2O}\,\alpha_{H_2O}\,p_{1\,eq}}{R_1\,T}\left(1-\frac{p_{1\,eq,ref}}{p_{1\,eq}}\right)\frac{H_{SO_2}}{1+H}\,\frac{\ell_{H_2O}}{\ell_{SO_2}}$$

Tab. 5.1.1:
Phänomenologische Koeffizienten für die Massenaufnahmeraten $\dot{m}_{H_2O}$ und $\dot{m}_{SO_2}$ gemäß dem Ansatz nach Gleichung (5.1.12).

Die Referenzkonzentration $[SO_2]_{ref}$ wird definiert als der Wert, der sich bei

(5.1.14) $$pH_{ref} = 4.5$$

einstellt, wenn hinsichtlich aller im Tropfen ablaufenden chemischen Reaktionen ein Gleichgewicht gemäß (3.3.1-4, 6,7) besteht. Der zugehörige Gleichgewichtsdampfdruck folgt aus dem Henry-Gesetz:

(5.1.15) $$p_{SO_2 eq, ref} = \frac{[SO_2]_{ref}}{H_S} \quad .$$

Zur Bestimmung von p_{1eq}, $p_{SO_2 eq}$ sowie der Wahl des Referenzzustandes siehe Anhang C.

Die integralen Größen der Kondensations- und Absorptionsraten J_{H_2O}, J_{SO_2} eines Tropfenensembles lassen sich bei Vorgabe der Verteilungsfunktion f(m) nach (2.2.25) errechnen:

(5.1.16)
$$\begin{cases} J_{H_2O} = \int_0^\infty \dot{m}_{H_2O}\, f(m)\, dm \\ J_{SO_2} = \int_0^\infty \dot{m}_{SO_2}\, f(m)\, dm \,. \end{cases}$$

Mit (2.2.25-27, 5.1.9,12) und den Koeffizienten aus Tab. 5.1.1 erhalten wir die phänomenologischen Ansätze für die Massenumwandlungsraten des gesamten Spektrums:

$$
(5.1.17)\quad
\begin{cases}
J_{H_2O} = -\,\mathcal{K}_{H_2O,H_2O}\,A_{H_2O,B} + \mathcal{R}_{H_2O,H_2O} \\
\qquad + \mathcal{K}_{H_2O,SO_2}\,A_{SO_2,B} - \mathcal{R}_{H_2O,SO_2} \\
\qquad =: \quad J_{H_2O,H_2O} + J_{H_2O,SO_2} \\
J_{SO_2} = -\,\mathcal{K}_{SO_2,SO_2}\,A_{SO_2,B} + \mathcal{R}_{SO_2,SO_2} \\
\qquad + \mathcal{K}_{SO_2,H_2O}\,A_{H_2O,B} - \mathcal{R}_{SO_2,H_2O} \\
\qquad =: \quad J_{SO_2,SO_2} + J_{SO_2,H_2O}
\end{cases}
$$

mit den Koeffizienten

$$
\begin{Bmatrix} \mathcal{K}_{kl} \\ \mathcal{R}_{kl} \end{Bmatrix} = \int_0^\infty \begin{Bmatrix} \mathcal{M}_{kl} \\ \mathcal{N}_{kl} \end{Bmatrix} f(m)\,dm\,, \quad k,l = H_2O,\, SO_2\,.
$$

Die Größen $J_{H_2O,H_2O} = -\,\mathcal{K}_{H_2O,H_2O}\,A_{H_2O,B} + \mathcal{R}_{H_2O,H_2O}$ etc. wurden analog zu (5.1.1) eingeführt, um die Einflüsse des H_2O und SO_2 auf die integralen Aufnahmeraten formal zu kennzeichnen.

Bei Vorgabe der Temperatur, der Konzentrationen im Tropfen und der Tropfenverteilungsfunktion sind die phänomenologischen Koeffizienten eindeutig bestimmt, so daß die Umwandlungsraten J_{H_2O} und J_{SO_2} in Abhängigkeit der Bulk-Antriebsfunktionen berechnet werden können.

§ 5.2 Fallbeispiele

Die numerische Auswertung der Gleichungen (5.1.1) für die zeitliche Änderung der Tropfenmasse durch Aufnahme von H_2O- und SO_2-Gas erlaubt die Feststellung, unter welchen Bedingungen den Wechselwirkungen der beiden Komponenten eine praktische Bedeutung zukommt. Markante Einflüsse sind zu erwarten, wenn sich der Tropfen in Bezug auf eines der Gase mit seiner Umgebung in Gleichgewichtsnähe befindet. Zur Demonstration dieser Effekte beschränken sich die Untersuchungen in diesem § auf solche Tropfen, die weder einen gelösten Salzkern ($m_{Salz}=0$) noch Y^--Ionen ($[Y^-]=0$), Sulfate und $SO_3^=$ enthalten; als einzige schwefelhaltige Komponenten im Tropfen werden gelöstes SO_2 und HSO_3^- betrachtet.

Für die Beispiele in Abb. 5.2.1, 2 wurden die Umgebungsbedingungen RH=100%, T=298K, $\rho_{SO_2}=10^{-9}g/cm^3$ und als Säuregrad im Tropfen pH=4.5 (Abb. 5.2.1) bzw. pH=3.5 (Abb. 5.2.2) gewählt. In Abb. 5.2.1a sind die Affinitäten a_{H_2O} und a_{SO_2} sowie die Koeffizienten M_{H_2O,H_2O}, M_{SO_2,SO_2} und M_{H_2O,SO_2} als Funktion des Tropfenradius doppeltlogarithmisch aufgetragen. Unter den gegebenen Modellbedingungen ist a_{SO_2} negativ und nahezu konstant; der Einfluß der Krümmung ist selbst bei den kleinsten Tropfen ($r\approx10^{-5}cm$) im Vergleich zu dem der Übersättigung vernachlässigbar gering. Die Krümmungs- und Lösungseffekte verursachen bei dem vorgegebenen Wert RH=100% eine von Null verschiedene Affinität a_{H_2O}, deren Betrag aber aufgrund der Gleichgewichtsnähe der Tropfen sehr klein ist. Da im Gegensatz zu der für alle Tropfen konstanten Salzmasse in Kap. I hier radienunabhängige Konzentrationen $[SO_2]$, $[HSO_3^-]$ vorgegeben sind, ist der Einfluß der Lösungskorrektur auf alle Tropfen gleich. Der Vorzeichenwechsel von a_{H_2O} bei $r\approx 0.1cm$ tritt auf, wenn dieser Effekt den der Krümmung übertrifft. Die Koeffizienten steigen für $r \gg 10^{-4}cm$ nahezu linear mit

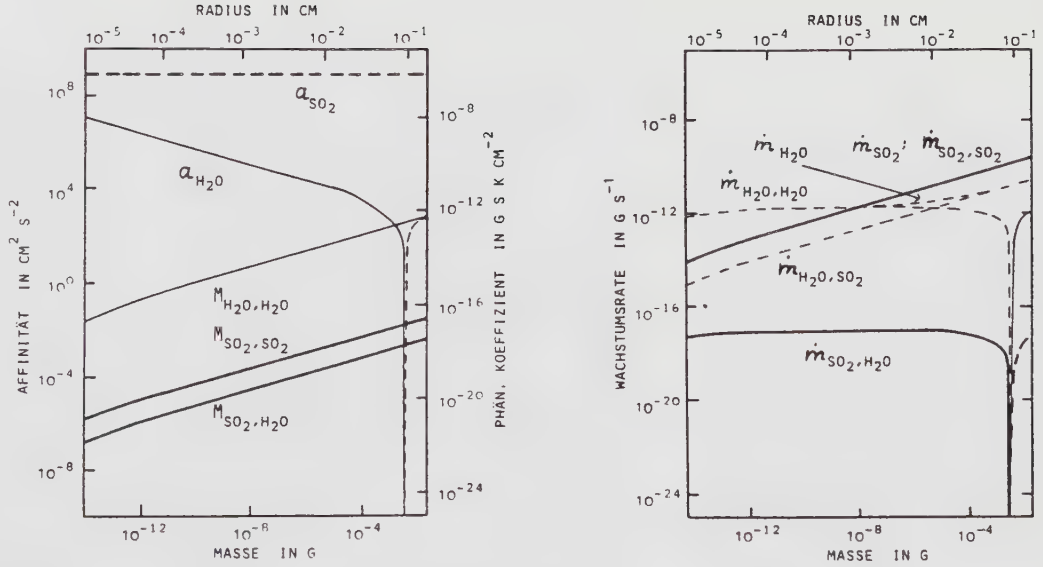


Abb. 5.2.1:

Kenngrößen der Kondensation und SO_2-Absorption als Funktion der Tropfengröße für T=298K, p=900mb, $[Y^-]$=0, RH=100%, $\varrho_{SO_2}=10^{-9}$g/cm^3, pH=4.5.

a) Chemische Affinität a_{H_2O}, a_{SO_2} und phänomenologische Koeffizienten M_{H_2O,H_2O}, M_{SO_2,SO_2}, $M_{H_2O,SO_2}=M_{SO_2,H_2O}$.

b) Massenwachstumsraten $\dot{m}_{H_2O}$, $\dot{m}_{SO_2}$ und deren Anteile $\dot{m}_{H_2O,H_2O}$, $\dot{m}_{H_2O,SO_2}$, $\dot{m}_{SO_2,H_2O}$ und $\dot{m}_{SO_2,H_2O}$.

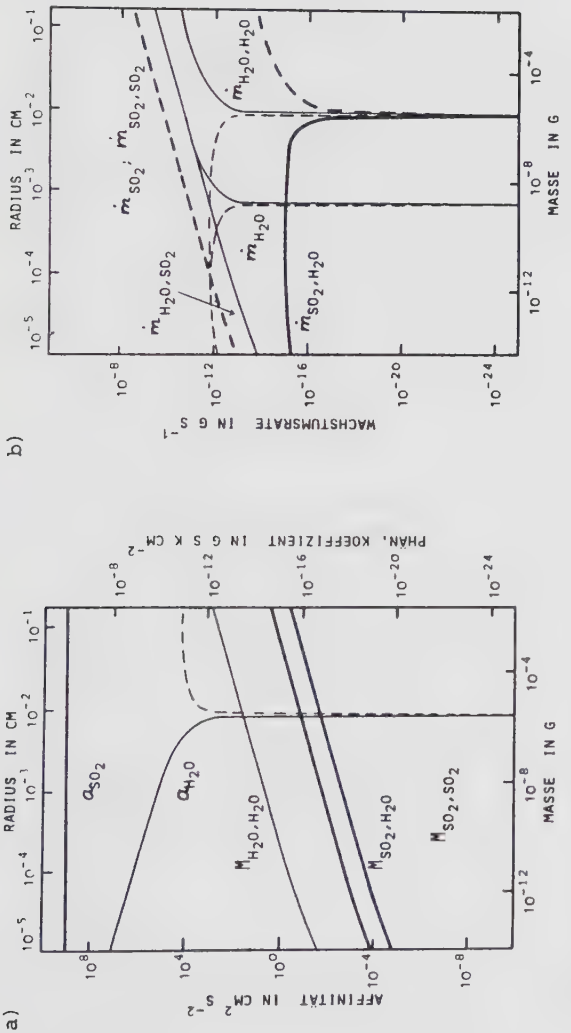


Abb. 5.2.2:
Wie Abb. 5.2.1, jedoch für pH=3.5.

r an, für kleinere Tropfen sind sie als Folge der Knudsen-Korrektur proportional r^a, $a > 1$. Der Verlauf der Aufnahmeraten $\dot{m}_{H_2O}$, $\dot{m}_{SO_2}$ sowie der Anteile der einzelnen Gase $\dot{m}_{H_2O,H_2O}$, $\dot{m}_{H_2O,SO_2}$, $\dot{m}_{SO_2,SO_2}$, $\dot{m}_{SO_2,H_2O}$ in Abb. 5.2.1b zeigt, daß der Einfluß von Wasserdampf auf die SO_2-Absorption in diesem Fall vernachlässigbar gering ist; die Unterschiede zwischen den Kurven $\dot{m}_{SO_2}$ und $\dot{m}_{SO_2,SO_2}$ liegen innerhalb der Zeichengenauigkeit. Dagegen kommt der Präsenz des SO_2 mit zunehmender Tropfenmasse eine wachsende Bedeutung für die Kondensation der Tropfen zu. Da sowohl $\dot{m}_{H_2O,H_2O}$ als auch $\dot{m}_{H_2O,SO_2}$ ein negatives Vorzeichen haben, wird die Verdunstung verstärkt. Die H_2O-Abgabe der größten Tropfen ($r > 10^{-1}$cm) wird fast ausschließlich durch $\dot{m}_{H_2O,SO_2}$ bestimmt, die der kleinsten ($r \lesssim 10^{-4}$cm) durch $\dot{m}_{H_2O,H_2O}$.

Bei Vorgabe von pH=3.5 und sonst gleichen Modellbedingungen wie in Abb. 5.2.1 ist die Affinität a_{SO_2} stets positiv (Abb. 5.2.2a), d.h., der Tropfen ist hinsichtlich SO_2 untersättigt. Zugleich verschiebt sich der Vorzeichenwechsel von a_{H_2O} durch den erhöhten Lösungseffekt zu $r \approx 10^{-2}$cm hin. Die Koeffizienten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie in Abb. 5.2.1a; die Beträge von M_{SO_2,SO_2} und M_{H_2O,SO_2} sind jedoch wegen des höheren SO_2-Gehaltes größer als in dem ersten Beispiel. $\dot{m}_{H_2O,H_2O}$ wechselt gleichzeitig mit a_{H_2O} das Vorzeichen (Abb. 5.2.1b); der stets positive Anteil $\dot{m}_{H_2O,SO_2}$ führt zu einer Erhöhung von $\dot{m}_{H_2O}$ und verursacht bereits bei $r \approx 10^{-3}$cm dessen Vorzeichenwechsel. Wie in dem ersten Beispiel gilt auch hier $\dot{m}_{H_2O} \approx \dot{m}_{H_2O,H_2O}$ für die kleinsten Tropfen, $\dot{m}_{H_2O} \approx \dot{m}_{H_2O,SO_2}$ für die größten und allgemein $\dot{m}_{SO_2} \approx \dot{m}_{SO_2,SO_2}$.

Anhand der Abb. 5.2.3, 4 wird nun der umgekehrte Fall behandelt, in dem die Wirkung des SO_2 auf die Kondensation/Verdunstung gering ist, während die Präsenz des H_2O-Dampfes die SO_2-Absorption der Tropfen beeinflußt. Dieser Effekt

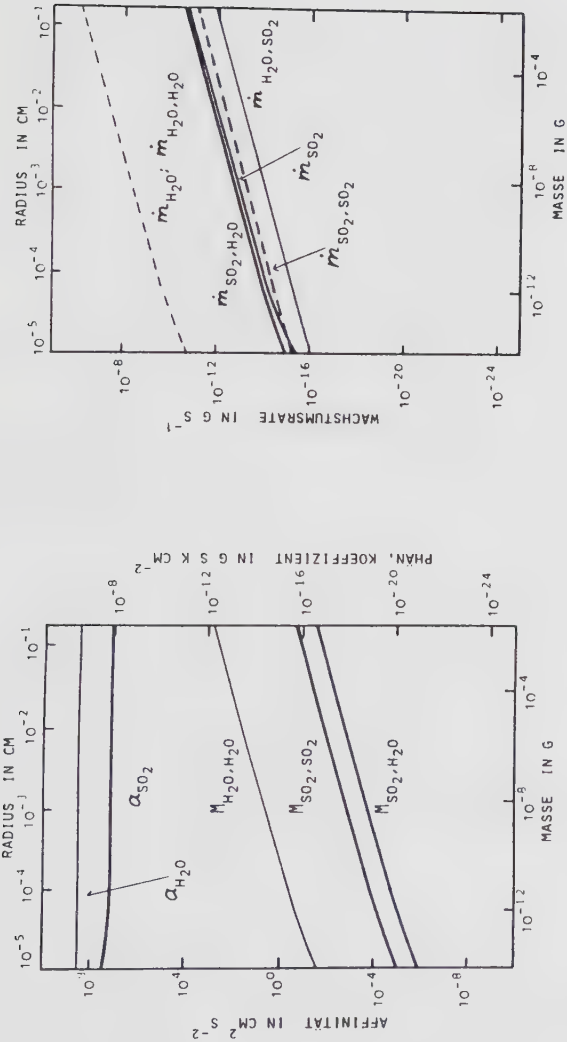
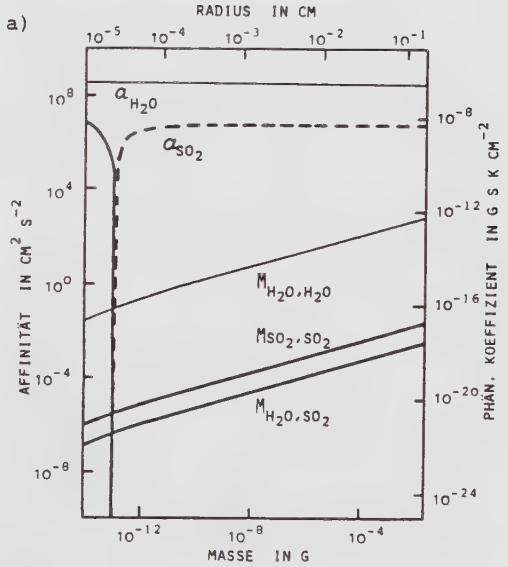


Abb. 5.2.3:
Wie Abb. 5.2.1, jedoch für RH=80%, pH=4.04.



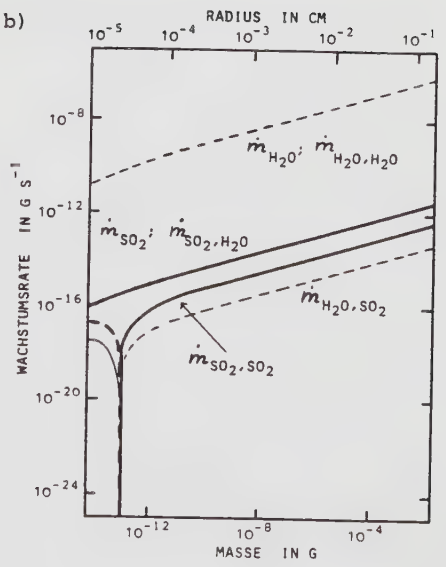


Abb. 5.2.4:
Wie Abb. 5.2.1, jedoch für RH=80%, pH=4.55, $\varrho_{SO_2}=10^{-10}g/cm^3$.

wird um so deutlicher, je weiter der Tropfen vom H_2O-Gleichgewichtszustand entfernt ist.+) Bei Vorgabe von RH=80%, T=298K, $\varrho_{SO_2}=10^{-9}g/cm^3$ und pH=4.04 erhalten wir nahezu konstante positive Affinitäten a_{H_2O}, a_{SO_2} (Abb. 5.2.3a). Die Koeffizienten zeigen dieselbe Radienabhängigkeit wie in den ersten beiden Beispielen; die Beträge von M_{H_2O,SO_2} und M_{SO_2,SO_2} variieren jedoch in Abhängigkeit von $[SO_2]$ bzw. pH. Da alle Tropfen bzgl. H_2O stark untersättigt sind, gilt $\dot{m}_{H_2O} \approx \dot{m}_{H_2O,H_2O} < 0$ (Abb. 5.2.3b). Die gegebenen Modellbedingungen bewirken unterschiedliche Vorzeichen von $\dot{m}_{SO_2,SO_2}$ und $\dot{m}_{SO_2,H_2O}$, so daß die Anwesenheit des H_2O in diesem Fall trotz $\dot{m}_{SO_2,SO_2} < 0$ zu einer Absorption von SO_2 führt.

Bei Vorgabe von pH=4.55, $\varrho_{SO_2}=10^{-10}g/cm^3$ (Abb. 5.2.4) kommt dem Wasserdampf in allen Radienbereichen eine entscheidende Bedeutung zu, und die SO_2-Absorptionsrate ist für alle Tropfen durch $\dot{m}_{SO_2} \approx \dot{m}_{SO_2,H_2O}$ gegeben.

In diesen vier Beispielen sind die Modellbedingungen so gewählt, daß sich der Tropfen bzgl. des einen Gases in Gleichgewichtsnähe befindet. Mit zunehmender Entfernung von diesem Gleichgewichtszustand nimmt der wechselseitige Einfluß der beiden Gase aufeinander aber sehr schnell ab und wird bald vernachlässigbar klein. Eine Erhöhung des

---

+) Bei festem ϱ_{SO_2} läßt sich der pH-Wert des Tropfens abschätzen, bei dem die Affinität a_{SO_2} verschwindet. Im Gleichgewichtszustand gilt $p_{SO_2 eq}=p_{SO_2}$. Unter Berücksichtigung des Henry-Gesetzes und der Zustandsgleichung idealer Gase folgt $[SO_2]/H_s = \varrho_{SO_2} R_{SO_2} T$. $[SO_2]$ läßt sich in unserem Modell nach (4.3.1.10) als Funktion von $[H^+]$ berechnen, $[SO_2]=[H^+]^2/k_1$, und wir erhalten die gesuchte Beziehung zwischen $[H^+]$ und ϱ_{SO_2} im Gleichgewicht: $[H^+]_{eq}=(\varrho_{SO_2} T H_s R_{SO_2} k_1)^{1/2}$. Für $\varrho_{SO_2}=10^{-9}g/cm^3$ folgt $pH_{eq}=4.048$, für $\varrho_{SO_2}=10^{-10}g/cm^3$ folgt $pH_{eq}=4.548$.

pH-Wertes auf 4.6 bei sonst gleichen Modellbedingungen wie in Abb. 5.2.4 erhöht den Betrag von $\dot{m}_{SO_2,SO_2}$ um ca. das 5- bis 10-fache, so daß der Einfluß der Wasserdampfuntersättigung abgeschwächt wird.

Da aber die Tropfen bestrebt sind, sich durch Absorption und Desorption von Spurengasen mit der Zeit ihrem Gleichgewichtszustand anzunähern (siehe hierzu § 4.3), sollte bei einer detaillierten Simulation des Absorptionsvorganges die Wechselwirkungen der verschiedenen Gase berücksichtigt werden. Dem umgekehrten Effekt, dem Einfluß der Spurengase auf Kondensations- oder Verdunstungsprozesse, kommt dagegen eine weit geringere Bedeutung zu; dies ist schon daran ersichtlich, daß die Wirkung des SO_2 weitgehend allein durch den Einfluß der Krümmungskorrektur im Radienbereich $10^{-5}cm \leq r \leq 10^{-4}cm$ übertroffen wird (vgl. Abb. 5.2.1, 2).

Die Kondensationsraten und integralen Absorptionsraten sowie die zugehörigen Koeffizienten (vgl. 5.1.17) werden sowohl durch die thermodynamischen und physico-chemischen Modellbedingungen als auch durch das spezielle Tropfenspektrum bestimmt. Den folgenden Beispielen liegen die Verteilungsfunktionen nach Clark (vgl. (I-5.3.1), Abb. 5.3.1a) und Marshall-Palmer (vgl. Abb. 5.3.1a) zugrunde,die jeweils auf 1 Tropfen pro cm^3 normiert sind. Die phänomenologischen Koeffizienten sind in Tab. 5.2.1 in Abhängigkeit des vorgegebenen Säuregrades der Tropfen für T=298K angegeben; gemäß ihrer Definition sind sie unabhängig von RH und ϱ_{SO_2}. Der pH-Wert beeinflußt nur die Lösungseffekte: je saurer der Tropfen ist, desto höher sind die Konzentrationen von H^+, HSO_3^- und gelöstem SO_2. Der Sättigungsdampfdruck p_{SO_2eq} ist direkt proportional zu $[SO_2]$, und p_{1eq} nimmt bei Zunahme der gelösten Stoffe nur leicht ab, während die Referenzwerte $p_{keq,ref}$ unabhängig von der aktuellen Zusammensetzung sind. Aus diesen Überlegungen wird ersichtlich, weshalb die Koeffizienten $\mathcal{K}_{H_2O,H_2O}$, $\mathcal{K}_{H_2O,SO_2}$ und $\mathcal{K}_{SO_2,SO_2}$, die nur über die Fak-

pH	$\mathcal{K}_{H_2O,H_2O}$	$\mathcal{R}_{H_2O,H_2O}$	$\mathcal{K}_{H_2O,SO_2}$	$\mathcal{R}_{H_2O,SO_2}$	$\mathcal{K}_{SO_2,SO_2}$	$\mathcal{R}_{SO_2,SO_2}$	$\mathcal{K}_{SO_2,H_2O}$	$\mathcal{R}_{SO_2,H_2O}$
3.50	$.188\times10^{-15}$	$-.140\times10^{-11}$	$.106\times10^{-20}$	$-.137\times10^{-12}$	$.801\times10^{-20}$	$-.104\times10^{-11}$	$.106\times10^{-18}$	$-.803\times10^{-15}$
	$.643\times10^{-13}$	$.159\times10^{-11}$	$.340\times10^{-18}$	$-.438\times10^{-10}$	$.259\times10^{-17}$	$-.333\times10^{-9}$	$.340\times10^{-16}$	$.843\times10^{-15}$
4.00	$.188\times10^{-15}$	$-.140\times10^{-11}$	$.106\times10^{-20}$	$-.125\times10^{-13}$	$.801\times10^{-20}$	$-.943\times10^{-13}$	$.106\times10^{-19}$	$-.807\times10^{-16}$
	$.643\times10^{-13}$	$-.745\times10^{-12}$	$.340\times10^{-18}$	$-.398\times10^{-11}$	$.259\times10^{-17}$	$-.303\times10^{-10}$	$.340\times10^{-17}$	$-.396\times10^{-16}$
4.04	$.188\times10^{-15}$	$-.140\times10^{-11}$	$.106\times10^{-20}$	$-.101\times10^{-13}$	$.801\times10^{-20}$	$-.766\times10^{-13}$	$.885\times10^{-20}$	$-.671\times10^{-16}$
	$.643\times10^{-13}$	$-.837\times10^{-12}$	$.340\times10^{-18}$	$-.324\times10^{-11}$	$.259\times10^{-17}$	$-.246\times10^{-10}$	$.283\times10^{-17}$	$-.370\times10^{-16}$
4.05	$.188\times10^{-15}$	$-.140\times10^{-11}$	$.106\times10^{-20}$	$-.962\times10^{-14}$	$.801\times10^{-20}$	$-.727\times10^{-13}$	$.845\times10^{-20}$	$-.641\times10^{-16}$
	$.643\times10^{-13}$	$-.859\times10^{-12}$	$.340\times10^{-18}$	$-.307\times10^{-11}$	$.259\times10^{-17}$	$-.233\times10^{-10}$	$.270\times10^{-17}$	$-.363\times10^{-16}$
4.50	$.188\times10^{-15}$	$-.141\times10^{-11}$	$.106\times10^{-20}$	$-.808\times10^{-17}$	$.801\times10^{-20}$	$-.610\times10^{-16}$	$.106\times10^{-20}$	$-.808\times10^{-17}$
	$.643\times10^{-13}$	$-.148\times10^{-11}$	$.340\times10^{-18}$	$-.136\times10^{-16}$	$.259\times10^{-17}$	$-.103\times10^{-15}$	$.340\times10^{-18}$	$-.785\times10^{-17}$
5.00	$.188\times10^{-15}$	$-.141\times10^{-11}$	$.106\times10^{-20}$	$.124\times10^{-14}$	$.801\times10^{-20}$	$.936\times10^{-14}$	$.106\times10^{-21}$	$-.808\times10^{-18}$
	$.643\times10^{-13}$	$-.171\times10^{-11}$	$.340\times10^{-18}$	$.398\times10^{-12}$	$.259\times10^{-17}$	$.303\times10^{-11}$	$.340\times10^{-19}$	$-.906\times10^{-18}$

Tab. 5.2.1:

Abhängigkeit der phänomenologischen Koeffizienten $\mathcal{K}_{k,l}$ in g s K cm^{-5}, $\mathcal{R}_{k,l}$ in g $cm^{-3}s^{-1}$ mit k,l=H_2O, SO_2 von dem pH-Wert bei T=298K, $[Y^-]$=0 für die Tropfenverteilungen nach Clark (obere Zeile) und Marshall-Palmer (untere Zeile).

toren $(1+H_{SO_2})(1+H)^{-1}$, $(1+H_{H_2O})(1+H)^{-1}$ bzw. $(1+H)^{-1}$ von den aktuellen Gleichgewichtsdampfdrucken abhängen, in dem betrachteten pH-Bereich konstant sind; die zu p_{1eq} proportionale Größe $\mathcal{K}_{H_2O,H_2O}$ ändert sich nur geringfügig. Die übrigen Koeffizienten $\mathcal{K}_{H_2O,SO_2}$, $\mathcal{K}_{SO_2,SO_2}$, $\mathcal{K}_{SO_2,H_2O}$, $\mathcal{K}_{SO_2,SO_2}$ schwanken dagegen um mehrere Zehnerpotenzen. Die auffallend niedrigen Korrekturwerte $\mathcal{K}_{H_2O,SO_2}$ und $\mathcal{K}_{SO_2,SO_2}$ bei pH=4.5 sind eine Folge der Wahl des Referenzwertes pH_{ref}=4.5; diese beiden Größen geben daher nur die Krümmungseffekte wieder. Da die spektralen Koeffizienten $\mathcal{M}_{kl}$ und $\mathcal{M}_{kl}$ (k,l=H_2O, SO_2) im wesentlichen linear mit r ansteigen, liegen die integralen Koeffizienten der Marshall-Palmer-Verteilung mit dem mitteren Radius $\bar{r}=1.7\times10^{-2}$cm im allgemeinen um zwei bis drei Zehnerpotenzen über denen der Clark-Verteilung mit $\bar{r}=6.1\times10^{-5}$cm. Ausnahmen sind lediglich $\mathcal{K}_{H_2O,H_2O}$ und $\mathcal{K}_{SO_2,H_2O}$, die überwiegend durch den Krümmungseffekt auf p_{1eq} bestimmt werden.

In Tab. 5.2.2 sind die Größen J_{H_2O}, J_{H_2O,H_2O}, J_{H_2O,SO_2}, J_{SO_2}, J_{SO_2,SO_2}, J_{SO_2,H_2O} nach (5.1.17) in Abhängigkeit des pH-Wertes bei gegebenem $\varrho_{SO_2}=10^{-9}g/cm^3$ und RH=100%, d.h. $a_{H_2O,B}$=0, bzw. RH=80%, d.h. $a_{H_2O,B}=0.307\times10^{8}cm^2s^{-2}$, zusammengestellt. Bei RH=100% (Tab. 5.2.2a) wird J_{SO_2} fast ausschließlich durch den Anteil J_{SO_2,SO_2} bestimmt. Der Einfluß von J_{H_2O,SO_2} auf die Kondensationsrate ist in den meisten Fällen deutlich erkennbar. Er ist proportional zur Differenz zwischen dem aktuellen Säuregrad und dem Gleichgewichtswert pH_{eq}=4.048 und wächst mit der Zahl der Tropfen des Spektrums, deren Aufnahmeraten nahezu unabhängig von Krümmungseffekten sind. Deshalb sind die Änderungen mit dem pH-Wert bei Vorgabe der Masrshall-Palmer-Verteilung größer als für die Clark-Verteilung.

pH	J_{H_2O,H_2O}	J_{H_2O,SO_2}	J_{H_2O}	J_{SO_2,SO_2}	J_{SO_2,H_2O}	J_{SO_2}
3.50	$-.140\times10^{-11}$	$.127\times10^{-12}$	$-.127\times10^{-11}$	$-.963\times10^{-13}$	$.803\times10^{-15}$	$-.962\times10^{-12}$
	$.159\times10^{-11}$	$.407\times10^{-10}$	$.423\times10^{-10}$	$-.309\times10^{-10}$	$-.843\times10^{-15}$	$-.309\times10^{-9}$
4.00	$-.140\times10^{-11}$	$.276\times10^{-14}$	$-.140\times10^{-11}$	$-.208\times10^{-13}$	$.807\times10^{-16}$	$-.208\times10^{-13}$
	$-.745\times10^{-12}$	$.860\times10^{-12}$	$.166\times10^{-12}$	$-.654\times10^{-11}$	$.396\times10^{-16}$	$-.654\times10^{-11}$
4.04	$-.140\times10^{-11}$	$.429\times10^{-15}$	$-.140\times10^{-11}$	$-.324\times10^{-14}$	$.671\times10^{-16}$	$-.317\times10^{-14}$
	$-.837\times10^{-12}$	$.166\times10^{-12}$	$-.721\times10^{-12}$	$-.884\times10^{-12}$	$.370\times10^{-16}$	$-.884\times10^{-12}$
4.05	$-.140\times10^{-11}$	$-.894\times10^{-16}$	$-.140\times10^{-11}$	$.676\times10^{-15}$	$.641\times10^{-16}$	$.741\times10^{-15}$
	$-.859\times10^{-12}$	$-.493\times10^{-13}$	$-.909\times10^{-12}$	$.375\times10^{-12}$	$.363\times10^{-16}$	$.374\times10^{-12}$
4.50	$-.141\times10^{-11}$	$-.970\times10^{-14}$	$-.141\times10^{-11}$	$.733\times10^{-13}$	$.808\times10^{-17}$	$.734\times10^{-13}$
	$-.148\times10^{-11}$	$-.312\times10^{-12}$	$-.460\times10^{-11}$	$.237\times10^{-10}$	$.785\times10^{-17}$	$.237\times10^{-10}$
5.00	$-.141\times10^{-11}$	$-.101\times10^{-12}$	$-.142\times10^{-11}$	$.828\times10^{-13}$	$.808\times10^{-18}$	$.828\times10^{-13}$
	$-.171\times10^{-11}$	$-.352\times10^{-12}$	$-.523\times10^{-11}$	$.267\times10^{-10}$	$.906\times10^{-18}$	$.267\times10^{-10}$

Tab. 5.2.2a:

Abhängigkeit der Kondensationsrate J_{H_2O} und der integralen Absorptionsrate J_{SO_2} in g s^{-1} cm^{-3} sowie der Anteile der beiden Gase J_{H_2O,H_2O}, J_{H_2O,SO_2}, J_{SO_2,SO_2}, J_{SO_2,H_2O} von dem pH-Wert bei T=298K, $[Y^-]=0$, $\rho_{SO_2}=10^{-9}g/cm^3$ und RH=100% für die Tropfenverteilungen nach Clark (obere Zeile) und Marshall-Palmer (untere Zeile).

pH	J_{H_2O,H_2O}	J_{H_2O,SO_2}	J_{H_2O}	J_{SO_2,SO_2}	J_{SO_2,H_2O}	J_{SO_2}
3.50	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$.127\times10^{-12}$ $.407\times10^{-10}$	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$-.963\times10^{-12}$ $-.309\times10^{-9}$	$.990\times10^{-13}$ $.314\times10^{-10}$	$-.864\times10^{-12}$ $-.278\times10^{-9}$
4.00	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$.276\times10^{-14}$ $.860\times10^{-12}$	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$-.209\times10^{-13}$ $-.654\times10^{-11}$	$.990\times10^{-14}$ $.314\times10^{-11}$	$-.110\times10^{-13}$ $-.340\times10^{-11}$
4.04	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$.429\times10^{-15}$ $.116\times10^{-13}$	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$-.324\times10^{-14}$ $-.884\times10^{-12}$	$.823\times10^{-14}$ $.261\times10^{-11}$	$.499\times10^{-14}$ $.173\times10^{-11}$
4.05	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$-.894\times10^{-16}$ $-.493\times10^{-13}$	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$.676\times10^{-15}$ $.375\times10^{-12}$	$.786\times10^{-14}$ $.250\times10^{-11}$	$.854\times10^{-14}$ $.287\times10^{-11}$
4.50	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$-.970\times10^{-14}$ $-.312\times10^{-13}$	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$.733\times10^{-13}$ $.237\times10^{-10}$	$.990\times10^{-15}$ $.314\times10^{-12}$	$.743\times10^{-13}$ $.240\times10^{-10}$
5.00	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$-.109\times10^{-13}$ $-.352\times10^{-11}$	$-.175\times10^{-9}$ $-.593\times10^{-7}$	$.828\times10^{-13}$ $.267\times10^{-10}$	$.990\times10^{-16}$ $.314\times10^{-13}$	$.829\times10^{-13}$ $.268\times10^{-10}$

Tab. 5.2.2b:

Wie Tab. 5.2.2a, jedoch für RH=80%.

Dagegen gilt bei RH=80% (Tab. 5.2.2b) in guter Näherung $J_{H_2O} \approx J_{H_2O,H_2O}$. Der H_2O-Einfluß auf die integrale Absorptionsrate ist deutlich erkennbar, und die Bedeutung nimmt mit Annäherung des Säuregrades an den Gleichgewichtswert pH_{eq} zu.

Wie bei der Betrachtung der Aufnahmeraten einzelner Tropfen läßt sich auch für die integralen Größen J_{H_2O} und J_{SO_2} feststellen, daß im allgemeinen J_{H_2O} durch den Anteil J_{H_2O,H_2O} hinreichend genau beschrieben wird. Zur Bestimmung der Auswaschrate J_{SO_2} muß der Einfluß des H_2O jedoch berücksichtigt werden; dies gilt insbesondere für solche Modellrechnungen, die Tropfen in stark untersättigten Gebieten, z.B. zwischen Wolkenbasis und Erdboden, behandeln.

Die in diesem § präsentierten Ergebnisse dürfen nur qualitativ gewertet werden, weil für die unbekannten Größen v_{SO_2} und β_{SO_2} die in § 3.1 angegebenen Zahlenwerte verwendet wurden; eine Änderung des Wertes von v_{SO_2} führt zu einer gleichsinnigen Änderung des Krümmungstermes bzw. des Wertes von β_{SO_2} zu einer entgegengesetzten Änderung des Knudsen-Faktors α_{SO_2}. Außerdem wurden die im Tropfen ablaufenden chemischen Prozesse stark vereinfacht modelliert. Trotzdem zeigen die Resultate, daß die Anwesenheit verschiedener Gase, die vom Tropfen aufgenommen werden können, insbesondere die Absorption und Desorption von Spurengasen in einem nicht zu vernachlässigenden Ausmaß beeinflußt.

Kap. III: Die zeitliche Änderung des Tropfenspektrums durch Kondensation

§ 1 Vorbemerkungen zur spektralen Kondensationsgleichung

Das Tropfenspektrum ändert sich durch die Prozesse der Aufnahme und Abgabe atmosphärischer Gase, Advektion und Diffusion, Koagulation, break-up sowie Keimbildung. Die hiermit verbundene Entwicklung der Tropfenverteilungsfunktion wird quantitativ durch die spektrale kinetische Bilanzgleichung beschrieben. Da diese Arbeit schwerpunktmäßig Kondensationsvorgänge behandelt, steht die zeitliche Änderung der Tropfenverteilungsfunktion durch Kondensation im Vordergrund der Untersuchungen. Entsprechende Annahmen führen dann zu der spektralen Kondensationsgleichung als prognostischer Gleichung für das Tropfenspektrum, für die in diesem Kapitel ein Lösungsverfahren entwickelt werden soll.

Die Tropfenverteilungsfunktion $f(m,\vec{r},t)$ ist so definiert, daß der Ausdruck $f(m,\vec{r},t)\, d^3\vec{r}\, dm$ die Zahl der Tropfen angibt, die sich zum Zeitpunkt t in dem infinitesimalen Volumenelement $d^3\vec{r}$ um den Ort $\vec{r}$ und in dem infinitesimalen Massenelement dm um die Tropfenmasse m befinden. $f(m,\vec{r},t)$ sei eine kontinuierliche Funktion seiner Variablen.+) Die Gesamtzahl der Tropfen pro Volumeneinheit am Ort $\vec{r}$ beträgt

$$N = \int_0^\infty f(m,\vec{r},t)\,dm = N(\vec{r},t) \tag{1.1}$$

und die Gesamtzahl aller Tropfen in dem Volumen V

+) Der kleinstmögliche Unterschied zwischen zwei verschiedenen Tropfenmassen ist gleich der Masse eines Wassermoleküls m_{Mol}. Strenggenommen ist $f(m,\vec{r},t)$ also keine kontinuierliche, sondern eine diskrete Funktion von m. Da aber stabile Tropfen aus mindestens 100 H_2O-Molekülen bestehen (vgl. Dufour und Defay, 1963), kann die Tropfenmasse m als groß im Vergleich zu m_{Mol} angesehen und $f(m,\vec{r},t)$ als eine kontinuierliche Funktion von m behandelt werden.

$$N^* = \int_V N(\mathbf{r},t)\,d^3\mathbf{r} = \int_V \int_0^\infty f(m,\mathbf{r},t)\,dm\,d^3\mathbf{r} = N^*(t). \tag{1.2}$$

Die zu der Tropfenverteilung gehörige spektrale Dichteverteilung ist folgendermaßen definiert:

$$\varrho_2(m,\mathbf{r},t) := m\,f(m,\mathbf{r},t). \tag{1.3}$$

Aus $\varrho_2(m,\mathbf{r},t)$ lassen sich die Partialdichte des Wassers ϱ_2 nach

$$\varrho_2(\mathbf{r},t) = \int_0^\infty \varrho_2(m,\mathbf{r},t)\,dm \tag{1.4}$$

und die gesamte Wassermasse M_2 in dem Volumen V gemäß

$$M_2 = \int_V \varrho_2(\mathbf{r},t)\,d^3\mathbf{r} = \int_V \int_0^\infty \varrho_2(m,\mathbf{r},t)\,dm\,d^3\mathbf{r} \tag{1.5}$$

berechnen. Im folgenden wird die spektrale Dichteverteilung zur Unterscheidung von der Partialdichte ϱ_2 in (1.4) mit $\varrho_2(m)$ bezeichnet.

Die zeitliche Änderung der spektralen Tropfenverteilungsfunktion $f(m,\mathbf{r},t)$ wird durch die kinetische Bilanzgleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla\cdot(f\mathbf{W}) + \nabla\cdot\mathbf{J}_f + \frac{\partial f\dot{m}}{\partial m} = \sigma_f \tag{1.6}$$

beschrieben. Die in dieser Gleichung auftretenden Terme haben folgende Bedeutung:
$\partial f/\partial t$ ist die lokalzeitliche Änderung der Verteilungsfunktion, die bei festen $\mathbf{r}$ und m zu bilden ist. Die Divergenz des konvektiven Flusses $f\mathbf{W}$, mit $\mathbf{W}$: baryzentrische Geschwindigkeit, beschreibt den Einfluß großräumiger Bewegungen und die Divergenz des diffusiven Flusses $\mathbf{J}_f$ den Anteil der Eigenbewegung der Tropfen an den Transportvorgängen. Der Term $\partial f\dot{m}/\partial m$ berücksichtigt die Auswirkung der Massenänderung der Tropfen aufgrund von Kondensation und Verdunstung. Der Gewinn- und Verlustterm σ_f

beinhaltet den Einfluß von Koagulation, break-up und Keimbildung auf die Teilchenzahldichte.+)

Wie jede Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion unterliegt auch $f(m,\vec{r},t)$, die der Bilanzgleichung (1.6) genügt, folgender Bedingung: Da es keine negative Wahrscheinlichkeit bzw. Anzahldichte von Tropfen gibt, muß die Lösungsfunktion $f(m,\vec{r},t)$ für jede Tropfengröße m, an jedem Ort $\vec{r}$ und zu jeder Zeit t positiv semidefinit sein. Diese Anforderung muß jede sinnvolle Lösung von (1.6) erfüllen.

Eine vollständige Lösung der allgemeinen kinetischen Bilanzgleichung (1.6) ist nicht möglich. Daher müssen zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung von $f(m,\vec{r},t)$ gemäß der jeweiligen Problemstellung vereinfachende Annahmen eingeführt werden.

Der Zielsetzung dieses Kapitels entsprechend soll nur die Wirkung von Kondensation und Verdunstung auf die Zeitabhängigkeit von $f(m,\vec{r},t)$ behandelt werden. Bei Vernachlässigung räumlicher Transportvorgänge sowie der Erzeugung und des Verlustes von Tropfen reduziert sich die kinetische Bilanzgleichung für $f(m,t)$ auf die spektrale Kondensationsgleichung:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f\dot{m}}{\partial m} = 0 \,. \tag{1.7}$$

Die Berechnung der Evolution von $f(m,t)$ erfordert die Integration der prognostischen Differentialgleichung (1.7). Trotz der zugrundeliegenden einschneidenden Vereinfachun-

---

+) Formal kann man den Kondensationsprozeß auch als einen Koagulationsvorgang zwischen einem Tropfen und Wasserdampfmolekülen ansehen und ihn in (1.6) anstelle durch den Divergenzausdruck $\partial f\dot{m}/\partial m$ mit Hilfe eines zusätzlichen Erzeugungstermes $\sigma_{f,kond}$ beschreiben. Diese Betrachtungsweise wird hier nicht weiter verfolgt; statt dessen sei auf die Ausführungen in Anhang E verwiesen.

gen ist die Lösung aber noch immer mit schwerwiegenden mathematischen Problemen verbunden. Denn die Kontinuitätsgleichung (1.7) für f(m,t) ist vom Typ einer Advektionsgleichung; ihre Nichtlinearität ist in dem Term $f\dot{m}$ begründet, da die Advektionsgeschwindigkeit $\dot{m}$ längs der Koordinate m variiert. Für solche Gleichungstypen stehen zwar eine Vielzahl von numerischen Lösungsschemata zur Verfügung (siehe hierzu u.a. Book, 1981, Richtmyer und Morton, 1967). Aufgrund der speziellen Eigenschaften der in der spektralen Kondensationsgleichung auftretenden Funktionen wie Vorzeichenwechsel der Advektionsgeschwindigkeit und extrem große Variationsbreite sowohl von f(m,t) als auch von $\dot{m}$ sind diese Verfahren jedoch nur bedingt praktikabel. Deshalb konzentrieren sich die Untersuchungen in § 2 auf eine analytische Lösung von (1.7). Die Auswertung der Lösung in § 4 erfordert jedoch ebenfalls gewisse numerische Techniken, die zu Problemen führen.

Kondensationsprozesse stehen in enger Wechselwirkung mit dem Temperatur- und Feuchtefeld der die Tropfen umgebenden Gasphase; eine detaillierte Simulation der Entwicklung eines Tropfenspektrums setzt daher die Berücksichtigung dieser Vorgänge voraus. Da aber die Lösung der spektralen Kondensationsgleichung Schwerpunkt der Untersuchungen ist, wird die zeitliche Änderung der Umgebungsbedingungen vernachlässigt und angenommen, daß an dem betrachteten Ort die relative Feuchte und Temperatur (durch Advektion von Wasserdampf und Wärme) während des Integrationszeitraumes auf einem konstanten Wert gehalten werden.

Die Berücksichtigung eines Salzkernspektrums der Tropfen erfordert unabhängig von der Struktur des jeweiligen Modells zur Lösung der spektralen Kondensationsgleichung die Einführung einer weiteren Koordinate, der Salzmasse m_{Salz}. Wegen des zusätzlichen Rechenaufwandes wird hierauf

verzichtet und für alle Tropfen derselbe Salzgehalt vorgegeben.

Die Annahmen, die zu (1.7) führen, implizieren das Fehlen solcher Prozesse, durch die Tropfen erzeugt oder vernichtet werden können. Die Integration von (1.7) über das gesamte Spektrum mit den Randbedingungen

(1.8) $$\begin{cases} f(m=0) = 0 \\ f(m=\infty) = 0 \end{cases}$$

führt zu

(1.9) $$\frac{\partial N}{\partial t} = 0,$$

d.h. zu der Erhaltungsbedingung für die Tropfengesamtzahl während des Ablaufes von Kondensationsvorgängen.

Aus (1.7) läßt sich in Verbindung mit (1.3) die Bilanzgleichung für die spektrale Dichteverteilung $\varrho_2(m)$ bestimmen:

(1.10) $$\frac{\partial \varrho_2(m)}{\partial t} + \frac{\partial \varrho_2(m)\dot{m}}{\partial m} = \dot{m} f(m).$$

Der auf der rechten Seite der Gleichung auftretende Quellterm $\dot{m}\, f(m)$ beschreibt die Massenzunahme pro Intervall dm durch Kondensation von Tropfen der Masse m und kann als spektraler Phasenfluß interpretiert werden.

Die Bilanzgleichung der Partialdichte ϱ_2 folgt durch Integration von (1.10) über das ganze Spektrum:

(1.11) $$\frac{\partial \varrho_2}{\partial t} = J$$

mit $$J = \int_0^\infty \dot{m} f(m)\, dm.$$

Unter den Annahmen in diesem Kapitel wird die zeitliche Änderung von ϱ_2 allein durch die (integrale) Kondensationsrate J hervorgerufen, die die Wasserdampfaufnahme oder -abgabe sämtlicher Tropfen beschreibt.

In Kap. I wurden die Kondensationsrate und die phänomenologischen Koeffizienten für stationäre Tropfenspektren berechnet, und es zeigte sich, daß die Resultate ganz entscheidend von der vorgegebenen Verteilungsfunktion abhängen. Damit liegt hier ein wichtiger Anwendungsbereich für die Lösung der spektralen Kondensationsgleichung vor; denn sobald die Entwicklung des Tropfenspektrums aufgrund der Untersuchungen in §§ 2,4 bekannt ist, läßt sich auch die zugehörige Zeitabhängigkeit der Kondensationsrate und der phänomenologischen Koeffizienten bestimmen (§ 5).

§ 2 Das semi-analytische Lösungsverfahren

§ 2.1 Lösung der spektralen Kondensationsgleichung

Die kinetische Bilanzgleichung in der vereinfachten Form (1.7),

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f \dot{m}}{\partial m} = 0, \tag{2.1.1}$$

beschreibt die zeitliche Änderung der Tropfenverteilung durch Kondensationsvorgänge als Funktion der unabhängigen Variablen m und t. Bei der analytischen Lösung dieser Gleichung ist die Abhängigkeit der Tropfenwachstumsrate $\dot{m}$ von der Tropfengröße, $\dot{m}=\dot{m}(m)$, zu beachten; insbesondere kann die Funktion $\dot{m}(m)$ das Vorzeichen wechseln. Aufgrund der Struktur von (2.1.1) müssen die beiden Fälle $\dot{m}=0$ und $\dot{m}\neq 0$ getrennt behandelt werden, weil sie zu grundsätzlich verschiedenen Lösungsfunktionen führen.

Zunächst soll die Entwicklung von f(m,t) für solche Tropfenmassen m^* betrachtet werden, für die die Wachstumsrate verschwindet, also $\dot{m}(m^*)=0$. Dann folgt aus (2.1.1)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + f \frac{\partial \dot{m}}{\partial m} = 0 \qquad \text{für } m = m^* \tag{2.1.2}$$

und hieraus

$$\frac{\partial \ln f}{\partial t} = - \frac{\partial \dot{m}}{\partial m} \,. \tag{2.1.3}$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet

$$f(m^*,t) = f(m^*,t_0) \exp\left(- \int_0^t \left(\frac{\partial \dot{m}}{\partial m}\right)_{m^*} dt \right) \tag{2.1.4}$$

mit der Anfangsbedingung $f(m^*,t_0) := f(m^*, t=t_0)$,

und im Spezialfall der Zeitunabhängigkeit von $\partial \dot{m} / \partial m$

$$f(m^*,t) = f(m^*,t_0) \exp\left(-\left(\frac{\partial \dot{m}}{\partial m}\right)_{m^*} (t-t_0) \right) \,. \tag{2.1.5}$$

Hierin ist die Wachstumsrate $\dot{m}$ nach (I-3.1.8) bestimmt, woraus auch der zugehörige Differentialquotient $\partial\dot{m}/\partial m$ berechnet werden kann.

Die Gleichungen (2.1.4,5) zeigen, daß die Zahl der Tropfen pro Volumen- und Masseneinheit in Abhängigkeit des Vorzeichens von $(\partial\dot{m}/\partial m)_{m^*}$ ansteigt oder abfällt. So besagt $(\partial\dot{m}/\partial m)_{m^*} < 0$, daß Tropfen mit $m < m^*$ kondensieren und Tropfen mit $m > m^*$ verdunsten; dies hat zur Folge, daß alle Tropfen aus der Umgebung von m^* ihre Masse in der Weise ändern, daß sie sich stets dem Punkt m^* annähern und zu einer Erhöhung der Teilchenzahl in dem Massenelement dm um m^* beitragen. In diesem Fall sprechen wir von m^* als einem "Konvergenzpunkt" mit

$$m_{Konv} := m\left(\frac{\partial\dot{m}}{\partial m} < 0, \dot{m} = 0\right). \tag{2.1.6}$$

Wenn dagegen $(\partial\dot{m}/\partial m)_{m^*} > 0$, wird sich die Tropfenmasse, die sich z.Zt. t_0 in dem Element dm um m^* befand, mit der Zeit von m^* entfernen, so daß die Tropfenzahl in diesem Intervall abnimmt; dieser Punkt wird als "Divergenzpunkt" bezeichnet mit

$$m_{Div} := m\left(\frac{\partial\dot{m}}{\partial m} > 0, \dot{m} = 0\right). \tag{2.1.7}$$

Bei einer von Null verschiedenen Tropfenwachstumsrate, $\dot{m} \neq 0$, erfordert die Lösung der spektralen Kondensationsgleichung die zusätzliche Bedingung, daß $\dot{m}$ lediglich eine Funktion der Tropfenmasse ist. In Bezug auf die Tropfenwachstumsgleichung (I-3.1.8) bedeutet dies, daß $\dot{m}$ weder explizit noch implizit über die thermodynamischen Zustandsgrößen von der Zeit abhängen darf. Daher ist die Annahme zeitlich konstanter Temperatur und relativer Feuchte eine notwendige Voraussetzung zur Lösung von (2.1.1).

Anstelle der lokalzeitlichen Ableitung von f in (2.1.1) führen wir die substantielle zeitliche Änderung ein,

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{m}\,\frac{\partial f}{\partial m} \quad . \tag{2.1.8}$$

Mit (2.1.8) und unter Verwendung der Voraussetzung $\dot{m}=\dot{m}(m)$ erhalten wir die Bilanzgleichung (2.1.1) in der Form

$$\frac{df}{dt} + f\,\frac{d\dot{m}}{dm} = 0 . \tag{2.1.9}$$

Für $\dot{m}$ existiert die Nebenbedingung

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} . \tag{2.1.10}$$

Hieraus läßt sich die Zeitabhängigkeit der Tropfenmasse bestimmen:

$$m(t) = m_o + \int_{t_o}^{t} \dot{m}\, dt \tag{2.1.11}$$

mit der Anfangsbedingung $m_o = m(t=t_o)$.

Aufgrund dieser Nebenbedingung kann eine der beiden Variablen m, t als abhängige Größe betrachtet und eliminiert werden. Wir ersetzen das Differential dm in (2.1.9) durch die aus (2.1.10) folgende Relation $dm = \dot{m}\, dt$ und erhalten die integrierbare Differentialgleichung

$$\frac{df\dot{m}}{dt} = 0, \tag{2.1.12}$$

der folgende Lösung genügt:

$$f(m,t)\,\dot{m}(m) = C = const. \tag{2.1.13}$$

Gl. (2.1.13) beschreibt die Erhaltung der Größe $f(m,t)\,\dot{m}(m)$ während des Ablaufes von Kondensationsprozessen; dabei ist die Zeitabhängigkeit von m(t) nach (2.1.11) zu berücksichtigen. Die Konstante C kann aus den Anfangsbedingungen $f(m_o,t_o)$ und $\dot{m}_o := \dot{m}(m_o)$ bestimmt werden,

(2.1.14) $$C = f(m_o, t_o)\ \dot{m}_o ,$$

und die Lösung (2.1.13) lautet in der endgültigen Form:

(2.1.15) $$f(m,t) = f(m_o, t_o)\ \frac{\dot{m}_o}{\dot{m}} \quad .$$

Bei gegebenem $f(m_o,t_o)$ und $\dot{m}_o$ läßt sich für jeden Zeitpunkt die aktuelle Verteilungsfunktion f(m,t) berechnen, sobald die zu m_o, t_o gehörige Masse m(t) bekannt ist. Grundvoraussetzung zur praktischen Anwendung dieser Lösung ist daher die Integration der Tropfenwachstumsgleichung in der Form (2.1.11). Offensichtlich versagt die Lösung (2.1.15) für den Fall $\dot{m}=0$, der aber hier ausgeklammert ist und in (2.1.4,5) separat behandelt wird.

Während des irreversibel ablaufenden Kondensationsvorganges sind die Tropfen bestrebt, einen Gleichgewichtszustand mit $\dot{m}=0$ zu erreichen [+)]; sie werden anschließend in ihm verbleiben, solange sich die Umgebungsbedingungen nicht verändern. Daher kann $\dot{m}$ während des Integrationsintervalles $\Delta t = t - t_o$ niemals sein Vorzeichen wechseln, wodurch die Verteilungsfunktion nach (2.1.15) die Bedingung der Positiv-Definitheit stets erfüllt.

+) Da das Tropfenwachstum im Divergenzpunkt (2.1.7) instabil ist, entfernen sich die Tropfen von ihm, deren Anfangsmasse nicht identisch gleich m_{Div} ist. Wichtig ist in diesem Zusammenhang jedoch, daß die Masse eines Tropfens mit $m_o > m_{Div}$ bzw. $m_o < m_{Div}$ niemals einen Wert $m(t) < m_{Div}$ bzw. $m(t) > m_{Div}$ annehmen kann.

§ 2.2 Die numerische Auswertung der Lösung

Zur Auswertung der analytischen Lösung der spektralen Kondensationsgleichung sind numerische Verfahren erforderlich, die in diesem § diskutiert werden sollen. Dabei werden die beiden folgenden Fälle unterschieden: Wenn a) $\dot{m} < 0$ für mindestens eine Tropfengröße gilt, d.h. Existenz eines Konvergenzpunktes, wird eine zeitunabhängige Klassenaufteilung verwendet; wenn dagegen b) $\dot{m}$ für alle Tropfen positiv ist, eignet sich ein zeitlich variables Rechengitter.

a) Existenz eines Konvergenzpunktes

aa) Divergenz- und Konvergenzpunkt

Die Tropfenmassen m_{Konv} und m_{Div} nach (2.1.6,7), an denen die Wachstumsrate verschwindet, lassen sich durch Iteration aus (I-3.1.8) berechnen. Formal können nun die gesuchten Werte $f(m_{Konv},t)$ und $f(m_{Div},t)$ für jeden Zeitpunkt aus der analytischen Lösung (2.1.5) ermittelt werden; es zeigt sich aber, daß dies nur für den Divergenzpunkt problemlos möglich ist. Dagegen bildet sich bei m_{Konv} ein Häufungspunkt heraus mit deutlich geringeren Werten in seiner Umgebung; dadurch nimmt die Verteilungsfunktion schließlich die Form einer (Dirac-) δ-Funktion an mit extrem großen Gradienten auf infinitesimal kleinen m-Intervallen um m_{Konv}. Dies führt zu einer mangelhaften numerischen Berechnung von integralen Größen des Tropfenspektrums wie z.B. der Tropfengesamtzahl N pro Volumeneinheit. Aus diesem Grund wird in dem Modell der Konvergenzpunkt selbst ausgeklammert und statt dessen ein Punkt in der unmittelbaren Umgebung, $m_{Konv}+\delta m$ mit $\delta m \ll m_{Konv}$, betrachtet. Auf diese Weise ist zwar die Erhaltungsbedingung von N verletzt, der resultierende Fehler kann aber abgeschätzt und korrigiert werden (siehe hierzu cc)).

bb) Die Klassenaufteilung

Da sich der betrachtete Massen- und Radienbereich über viele Größenordnungen erstreckt, wird zur Vermeidung eines allzu großen Rechenaufwandes eine logarithmische Klassenaufteilung gewählt. Die Diskretisierung der Koordinate m erfolgt nach dem Schema von Berry (1967),

$$m(I) = m_{min}\, 2^{\frac{I-1}{I_o}}, \tag{2.2.1}$$

wobei die ganzzahlige Größe I zur Klassennumerierung dient, $m_{min}=m(I=1)$ die kleinste betrachtete Masse ist und der Parameter I_o die Klassenweite steuert. Anstelle der Tropfenmasse m kann auch I als Koordinate eingeführt werden; diese Transformation hat den Vorteil, daß nun äquidistante Klassen der Größe $\Delta I=1$ vorliegen. Die zugehörige Verteilungsfunktion g(I) errechnet sich aus der Bedingung, daß die Zahl der Tropfen in einer Klasse unabhängig von der Wahl der Koordinate ist:

$$g(I)\,dI = f(m)\,dm \tag{2.2.2}$$

Mit (2.2.1) läßt sich g(I) gemäß der Relation

$$g(I) = f(m)\,\frac{dm}{dI} = f(m)\,\frac{m\ln 2}{I_o} \tag{2.2.3}$$

berechnen. Diese Transformation ist aber nur dann möglich, wenn sich die Klasseneinteilung während des Integrationszeitraumes nicht ändert. Sie wird daher lediglich bei Existenz eines Konvergenzpunktes verwendet, nicht aber wenn $\dot{m} > 0$ für alle Tropfen (siehe b)).

Die Wahl der Tropfenmasse m_{min} orientiert sich an der Lage des Konvergenzpunktes. Bei gleichzeitigem Vorliegen von Konvergenz- und Divergenzpunkt fällt m_{Div} mit einem Gitterpunkt zusammen und m_{min} wird gleich dem zu m_{konv} nächstliegenden Gitterpunkt gesetzt,

$$m_{min} = m_{konv} + \delta m\,. \tag{2.2.4}$$

Diese Bestimmungsgleichung bleibt auch für $\dot{m}(m > m_{Konv}) < 0$ bestehen. Die Abweichung δm von dem Konvergenzpunkt ist gering, und für den relativen Wert gilt stets $\delta m/m_{Konv} < 10^{-3}$. Die größte betrachtete Masse m_{max} ist diejenige, bei der die Anfangsverteilung $f(m,t_o)$ zum ersten Mal unter den Wert $10^{-38} cm^{-3} g^{-1}$ absinkt.

In dem Modell wird der Parameter $I_o=4$ gewählt. Eine Verbesserung der Integration über m in der Nähe des Konvergenzpunktes, die wegen der auftretenden großen Gradienten problematisch ist, läßt sich durch eine extrem feine Klassenaufteilung in diesem Bereich mit $I_o=80$ erzielen.

Diese Klassenaufteilung bleibt für alle Zeiten bestehen; das Tropfenspektrum wandert unter dem Einfluß der Kondensation im Laufe der Zeit durch das Rechengitter und verändert die Zahl der Tropfen in einer Klasse.

cc) Integration über das Spektrum

Die Berechnung einer integralen Größe A aus den zugehörigen spektralen Werten a(m),

$$A = \int_{m_{min}}^{m_{max}} a(m)\, f(m)\, dm \qquad (2.2.5)$$

erfolgt mit Hilfe der Simpson-Regel, wobei es sich um ein Verfahren 4. Ordnung handelt. Die in der Intervallmitte benötigte Stützstelle wird durch eine 4-Punkt-Interpolation im Innern des gesamten Integrationsgebietes bzw. durch eine 3-Punkt-Interpolation an den Rändern bestimmt. Das Auftreten großer Gradienten oder eines scharfen Maximums der Funktion a(m)f(m) führt aber zu ungenauen Resultaten in dem jeweiligen Bereich.

In dem vorliegenden Modell ist die Tropfengesamtzahl keine Erhaltungsgröße, weil der Konvergenzpunkt nicht explizit in die Integration einbezogen wird. Falls ein Divergenz-

punkt vorhanden ist, existiert für Tropfen mit einer Anfangsmasse $m_o > m_{Div}$ jedoch unter physikalischen Aspekten keine Senke, so daß die Erhaltung ihrer Gesamtzahl N_{Div} nach

$$N_{Div} := \int_{m_{Div}}^{m_{max}} f(m)\, dm \tag{2.2.6}$$

ein Maß für die Güte der zeitlichen Integration von f(m,t) ist.

Im Hinblick auf die Integration über m wollen wir uns nun mit den Tropfen beschäftigen, die im Laufe der Zeit bis auf die Masse m_{Konv} verdunsten. Hierzu wird die Masse m_x eingeführt, die gleich der größten Masse von Teilchen mit $\dot{m} < 0$ ist; d.h., daß $m_x = m_{Div}$ bei Existenz eines Divergenzpunktes und sonst $m_x = m_{max}$ zu setzen ist. Zur Zeit t befinden sich $N_x(t)$ Tropfen in dem Intervall $[m_{Konv}+\delta m, m_x]$,

$$N_x(t) := \int_{m_{konv}+\delta m}^{m_x} f(m)\, dm \quad . \tag{2.2.7}$$

Der Anfangswert $N_{x,o} := N_x(t=0)$ gibt die Zahl der Tropfen an, die zu Beginn in dem Intervall $[m_{Konv}+\delta m, m_x]$ vorhanden sind und durch Verdunstung aus dem Integrationsbereich in das Massenintervall δm um m_{Konv} wandern können. Dann befinden sich z.Zt. t ΔN Tropfen mit

$$\Delta N := N_{x,o} - N_x(t) \tag{2.2.8}$$

in diesem Intervall. Für $t \to \infty$ sind sämtliche $N_{x,o}$ Tropfen bis auf die Masse m_{Konv} verdunstet, und es gilt:

$$\begin{cases} N_x(t \to \infty) = 0 \\ \Delta N(t \to \infty) = N_{x,o} \quad . \end{cases} \tag{2.2.9}$$

Während zum Anfangszeitpunkt die (vernachlässigte) Zahl der Tropfen in dem Intervall $[m_{Konv}, m_{Konv}+\delta m]$ klein im Vergleich zu der Gesamtzahl N ist und daher nur einen sehr geringen Einfluß auf den Wert integraler Größen hat,

gilt dies nicht mehr für $\Delta N(t>0)$. Die Bestimmungsgleichung (2.2.5) der allgemeinen Größe A berücksichtigt nur Tropfen mit der aktuellen Masse $m_{Konv}+\delta m \leq m \leq m_{max}$, so daß sich die resultierenden Werte für jedes t auf ein anderes Tropfenkollektiv beziehen. Um sämtliche Tropfen der Anfangsverteilung adäquat berücksichtigen zu können, werden die A-Werte gemäß

$$A = \int_{m_{Konv}+\delta m}^{m_{max}} a(m)\, f(m)\, dm + a(m_{Konv})\,\Delta N \qquad (2.2.10)$$

korrigiert. Die Auswirkung auf die einzelnen gesuchten Größen ist unterschiedlich. Während der Korrekturanteil bei der Bestimmung der Kondensationsrate J mit $a(m)=\dot{m}$ wegen $\dot{m}(m_{Konv})=0$ verschwindet, ist der Einfluß insbesondere auf N und K_2 groß, weil die spektralen Werte gerade für kleine Tropfen nicht zu vernachlässigen sind.

dd) Ausführung der Berechnung von f(m,t)

Die Verteilungsfunktion an der Stelle m_j zur Zeit t_i, $f(m_j,t_i)$, wird nach folgendem Schema bestimmt: Zunächst muß für jede Klassengrenze m_j die Masse $m_j(t_{i-1})$ errechnet werden, die dieser Tropfen zum vorherigen Zeitpunkt

bis t_{i-1} erfolgt mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens (siehe hierzu z.B. Zurmühl, 1965), das hinsichtlich seiner Genauigkeit ein Verfahren 4. Ordnung ist. Wenn für den verwendeten Zeitschritt $\Delta t=t_i-t_{i-1}$ die das Runge-Kutta-Verfahren charakterisierende Schrittkennzahl den Wert 0.2 überschreitet, wird der Zeitschritt solange halbiert, bis das Kriterium erfüllt ist. Zur Vermeidung eines allzu hohen Rechenaufwandes wird aber $\Delta t_{min}=4\times10^{-4}$s als untere Grenze vorgegeben. Die Berechnung von $m_j(t_{i-1})$ setzt voraus, daß für alle Zeiten aus den Eigenschaften eines Tropfens m_j auf die des Tropfens $m_j(t_{i-1})$ geschlossen werden kann. Dies ist aber nur möglich, wenn sich die Tropfen allein durch ihre Größe unterscheiden; daher erfordert das hier vorgestellte Verfahren die zusätzliche

Annahme eines für alle Tropfen gleichen Salzgehaltes (siehe § 1).

Bei Kenntnis des Wertes $m_j(t_{i-1})$ wird die zugehörige Verteilungsfunktion $f(m_j(t_{i-1}),t_{i-1})$ durch eine 2-Punkt-Interpolation mit Hilfe der beiden benachbarten Gitterpunkten von $m_j(t_{i-1})$ berechnet; mit $\dot{m}(m_j(t_{i-1}))$ ist dann $f(m_j,t_i)$ nach (2.1.15) bestimmt.

Das Interpolationsverfahren ist mit einer Über- bzw. Unterschätzung der wahren Werte $f(m_j(t_{i-1}), t_{i-1})$ bei einer konvexen $(\partial^2 f/\partial m^2 > 0)$ bzw. konkaven $(\partial^2 f/\partial m^2 < 0)$ Krümmung der Funktion verbunden. Es ist daher zweckmäßig, die Zahl der Interpolationen während der Zeitintegration klein zu halten, was sich durch die Wahl eines möglichst großen Zeitschrittes erreichen läßt. In dem Modell wird Δt=10s verwendet.

b) $\dot{m} > 0$ im gesamten Spektrum

aa) Die Klassenaufteilung

Die Initialisierung erfolgt anhand derselben Klasseneinteilung (2.2.1) wie unter a); m_{min} wird aber gleich der Masse gesetzt, bei der die Funktion $\dot{m}(m)$ ein Minimum aufweist. Im Gegensatz zu a) werden hier zeitabhängige Klassengrenzen gewählt (siehe cc)), weshalb eine Transformation auf I-Koordinaten unzweckmäßig ist.

bb) Integration über das Spektrum

Aufgrund des Fehlens eines Konvergenzpunktes treten keine allzu großen Gradienten wie in a) auf; dies hat zur Folge, daß einfache Integrationsverfahren hinreichend genaue Resultate liefern. Das Modell verwendet mit der Trapezregel ein Verfahren 2. Ordnung.

Die Gesamtzahl der Tropfen N in dem betrachteten Intervall $[m_{min}(t),m_{max}(t)]$,

$$N = \int_{m_{min}(t)}^{m_{max}(t)} f(m)\,dm \,, \tag{2.2.11}$$

ist eine konservative Größe. Diese Bedingung dient als Test für die Güte des Berechnungsverfahrens.

cc) Ausführung der Berechnung von f(m,t)
Zur Bestimmung der Verteilungsfunktion $f(m_j,t_i)$ z.Zt. t_i werden zunächst aus den Klassengrenzen $m_j(t_{i-1})$ die neuen Gitterpunkte $m_j(t_i)$ durch Integration der Massenwachstumsgleichung gemäß (2.1.11) mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens berechnet. Mit $\dot{m}(m_j(t_i))$ läßt sich dann die zu dem aktuellen Gitterpunkt $m_j(t_i)$ gehörige Verteilungsfunktion $f(m_j,t_i)$ ohne zusätzliche Interpolation direkt nach (2.1.15) bestimmen.

Die Verwendung nicht äquidistanter wachsender Klassengrenzen wie in b) vereinfacht zwar das allgemeine Rechenschema. Die Anwendung auf den Fall a) ist jedoch nicht zweckmäßig, weil bei vorliegendem Konvergenzpunkt die Klassen in dessen Umgebung so klein werden können, daß eine numerische Auflösung unmöglich ist; außerdem entstehen um m_{Div} sehr große Klassen, die eine hinreichend detaillierte Beschreibung des Verlaufes von f(m,t) nicht gewährleisten.

Bei positiv-definitem $\dot{m}$ ist dagegen die Verwendung einer zeitlich konstanten Klassenaufteilung mit erheblichen Unzulänglichkeiten verbunden. Für $t_i > t_o$ fällt die kleinste im Spektrum vorhandene Tropfenmasse $m_{min}(t_i)$, die durch Kondensationswachstum aus $m_1(t_o)$ entstanden ist, nicht unbedingt mit einem Gitterpunkt zusammen, $m_j < m_{min} < m_{j+1}$. Dann liefert die Interpolation der f-Werte in dem Intervall $[m_j,m_{j+1}]$ wegen $f(m_j,t_i)=0$ zu niedrige Resultate zur Berechnung der Verteilungsfunktion für den folgenden Zeitpunkt t_{i+1}. Darüberhinaus wird die Zahl der Tropfen in

dem Intervall z.Zt. t_i unterschätzt, was die Erhaltungsbedingung für die Tropfengesamtzahl verletzt.

Wie die Erläuterungen dieses § zeigen, verursacht bei dem vorgestellten semi-analytischen Verfahren zur Lösung der spektralen Kondensationsgleichung nicht die Herleitung der Lösung (2.1.5,15), sondern ihre numerische Auswertung die hauptsächlichen Schwierigkeiten. In dem folgenden § 3 werden diesem Lösungsverfahren andere numerische Lösungsschemata aus der Literatur gegenübergestellt.

§ 3 Numerische Lösungsschemata

§ 3.1 Vorbemerkungen

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Finiten-Differenzen-Methoden, anhand derer die diskretisierten Werte der Lösungsfunktion einer Advektionsgleichung bestimmt werden können (siehe hierzu u.a. Book, 1981, Richtmyer und Morton, 1967), und die im Prinzip auch auf die spektrale Kondensationsgleichung (1.7) anwendbar sind. Sie lassen sich anhand der speziellen Eigenschaften des gewählten Rechengitters klassifizieren, wobei zwei alternative Betrachtungsweisen des Transportes von f(m,t) möglich sind, die sog. "Euler'sche Methode" (§ 3.2),und die sog. "Lagrange'sche Methode" (§ 3.3).

In den folgenden §§ wird die Anwendbarkeit von numerischen Lösungsverfahren auf die spektrale Kondensationsgleichung diskutiert. Dies geschieht nicht mit dem Ziel, weitere funktionierende Berechnungsschemata in Einzelheiten wie in § 2 vorzustellen, sondern es soll versucht werden, die prinzipiellen Schwierigkeiten bei der Lösung von (1.7) aufzuzeigen.

§ 3.2 Vorgabe fester Klassengrenzen

Bei der Verwendung der Euler'schen Betrachtungsweise bleibt die zu Beginn gewählte Klassenaufteilung für alle Zeiten fest. Dadurch wandert das Tropfenspektrum unter dem Einfluß der Kondensationsprozesse mit der Advektionsgeschwindigkeit $\dot{m}$ durch das Rechengitter. Die Zahl der Tropfen in einer Klasse ist eine Funktion der Zeit, während die Gesamtzahl N der Erhaltungsbedingung (1.9) genügen muß.

Die Einführung zeitlich konstanter Klassen erlaubt eine Koordinatentransformation wie z.B. den in § 2.2 erläuterten Übergang von m zu I. Hierdurch erhält man zwar einen geringeren Variationsbereich der transformierten Verteilungsfunktion g(I), aber die auftretenden Gradienten sind im Hinblick auf die numerische Behandlung noch immer zu steil. Die Verwendung eines festen Rechengitters hat den Vorteil, daß das Rechenschema auch bei simultaner Behandlung von Koagulationsprozessen in der vorliegenden Form beibehalten werden kann.

Bei der Bestimmung der Näherungslösung können numerische Dispersion, Dämpfung und Instabilität sowie das mit dem Gibbs'schen Phänomen verbundene Überschwingen der Lösungsfunktion im Bereich großer Gradienten zu völlig falschen Ergebnissen führen wie z.B. zu negativen f-Werten (siehe Boris und Book, 1976). Da aber solche Gradienten in für die Entwicklung des Tropfenspektrums wichtigen Größenbereichen entstehen, erfordern sie eine realistische Simulierung.

Die methodisch bedingten Fehler lassen sich teilweise durch Einführung einer zusätzlichen numerischen Diffusion in der diskretisierten Differentialgleichung beheben, wobei aber stets die Erhaltungsbedingung für die Tropfengesamtzahl zu berücksichtigen ist. Boris und Book

(1976) beschreiben in diesem Zusammenhang die sog. "Flux-Corrected-Transport (FCT-)" Methode, in der nach Berechnung vorläufiger Funktionswerte anhand eines gängigen Integrationsschemas zusätzliche nicht-lineare Diffusionsflüsse eingeführt werden. Der zugehörige (numerische) Diffusionskoeffizient wird für jeden einzelnen Gitterpunkt dem Verlauf der zu integrierenden Funktion angepaßt.

Die Anwendung der FCT-Methode in Verbindung mit dem Lax-Wendroff-Verfahren auf die Integration der spektralen Kondensationsgleichung liefert allerdings keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Denn die numerische Diffusion kann in dem Bereich großer Gradienten eine, wenn auch geringe, Verlagerung des Tropfenspektrums verursachen, deren Richtung der Advektionsgeschwindigkeit $\dot{m}$ entgegengesetzt ist.

Die Problematik bei der Bestimmung von f(m,t) nach der Euler'schen Methode hat dazu geführt, daß feste Klassengrenzen nur selten verwendet werden. Solche Modelle (z.B. Clark, 1974, Clark und Hall, 1979) arbeiten aber mit zusätzlichen Vereinfachungen, insbesondere mit einer approximierten Tropfenwachstumsgleichung und einer sog. "self-preserving distribution". Diese Annahmen erlauben es, f(m,t) mit Hilfe prognostischer Gleichungen für die Momente der Verteilungsfunktion zu berechnen.

§ 3.3 Zeitlich variable Klassengrenzen

In der Lagrange'schen Betrachtungsweise wird jeder Klasse zum Startzeitpunkt eine der Tropfenverteilung entsprechende Tropfenzahl zugeordnet. Die Klassengrenzen wandern mit der Tropfenwachstumsgeschwindigkeit $\dot{m}$, so daß die Tropfen für alle Zeiten in ihrer Klasse bleiben.

Bei Verwendung zeitlich variabler Gitterpunkte unterliegt die Zahl der Tropfen in der j-ten Klasse $\Delta m_j = m_{j+1} - m_j$

$$N_j = \int_{\Delta m_j} f(m)\, dm \quad , \quad j = 1, \ldots n-1 . \tag{3.3.1}$$

einer Erhaltungsbedingung. Diese läßt sich leicht analytisch nachweisen. Integration der spektralen Kondensationsgleichung (1.7) über ein beliebiges Intervall Δm_j,

$$\int_{\Delta m_j} \frac{\partial f}{\partial t}\, dm + \int_{\Delta m_j} \frac{\partial f \dot{m}}{\partial m}\, dm = 0 , \tag{3.3.2}$$

führt unter Berücksichtigung der Leibniz'schen Regel und (3.3.1) zu

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} - (f\dot{m})_{j+1} + (f\dot{m})_j + (f\dot{m})_{j+1} - (f\dot{m})_j = 0 . \tag{3.3.3}$$

Somit gilt

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} = 0 , \quad d.h. \quad N_j = const. , \tag{3.3.4a}$$

oder bezogen auf die Tropfenklasse Δm_j zu zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten t_o und $t_o + \Delta t$

$$\begin{cases} N_j(t_o) = N_j(t_o + \Delta t) , \quad d.h. \\ \int_{\Delta m_j(t_o)} f(m, t_o)\, dm = \int_{\Delta m_j(t_o+\Delta t)} f(m, t_o+\Delta t)\, dm , \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad j = 1, \ldots n-1. \end{cases} \tag{3.3.4b}$$

Diese Erhaltungsbedingung wird zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit von f(m,t) herangezogen. Aus (3.3.4b) folgt durch Diskretisierung von f(m,t) an den Klassengrenzen und Vorgabe eines Integrationsschemas über das Spektrum ein Gleichungssystem, das aus n-1 gekoppelten Gleichungen für die Unbekannten $f(m_j(t_o+\Delta t),t_o+\Delta t)$, j=1,...n, besteht und sich bei Vorgabe einer der Randwerte $f(m_1(t_o+\Delta t),t_o+\Delta t)$ oder $f(m_n(t_o+\Delta t),t_o+\Delta t)$ nach den n-1 gesuchten Funktionswerten auflösen läßt. Die Größe des Gleichungssystems hängt vom Grad des Interpolationspolynoms des Integrationsschemas ab. Jedes Polynom vom Grade $\alpha \geq 1$ führt zu den n Lösungswerten $f(m_j)$, die voneinander abhängig sind. Die Kopplung der Lösungen hat zur Folge, daß bei Vorgabe von z.B. $f(m_n)$ ein Fehler in der Berechnung von $f(m_k)$ sich noch in demselben Zeitschritt auf sämtliche Werte $f(m_j)$, $j < k$, auswirkt und dabei Schwingungen und negative f-Werte produzieren kann. Die einzige Möglichkeit zur Vermeidung dieser Fehlerausbreitung besteht in der Verwendung der einfachsten, aber auch ungenauesten Integrationsformel

$$N_j = f^*(m_j)\ \Delta m_j\ , \tag{3.3.5}$$

wobei $f^*(m_j)$ einen für das Intervall repräsentativen Wert der Verteilungsfunktion bezeichnet.

Die Entwicklung der zeitlich variablen Klassengrenzen $m_j(t)$ läßt sich durch Integration der Tropfenwachstumsgleichung (2.1.11) z.B. mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens bestimmen. Im Laufe der Zeit werden sich benachbarte Gitterpunkte in Abhängigkeit von $\dot{m}$ einander nähern oder entfernen, wodurch das Klassenaufteilung in den wichtigen Größenbereichen, die die Nullstellen von $\dot{m}$ enthalten, besonders stark verzerrt wird. In unmittelbarer Nähe des in (2.1.6) definierten Konvergenzpunktes m_{Konv} schrumpft die Klassenweite derart, daß sich schließ-

lich benachbarte Klassen nicht mehr numerisch auflösen lassen. Bei der praktischen Durchführung muß daher jede Klasse, deren Breite kleiner als ein vorzugebender Wert ist, mit der benachbarten zusammengefaßt werden. Dagegen entsteht in der Umgebung des Divergenzpunktes m_{Div} (siehe 2.1.7) eine ständig wachsende Klasse, deren Breite Δm sich über mehrere Größenordnungen erstrecken kann. Eine Interpretation der Ergebnisse ist in diesem Bereich daher nicht möglich.

Alle Modelle, die zur Bestimmung von f(m,t) wachsende Klassengrenzen verwenden (siehe hierzu z.B. Fitzgerald, 1974, Neiburger und Chien, 1972, Kovetz und Olund, 1969, Arnason und Greenfield, 1972, Takahashi und Lee, 1978) müssen diese prinzipiellen Schwierigkeiten berücksichtigen. Um die Entstehung einer zu großen Klasse zu verhindern, und um ggf. eine simultane Behandlung der Koagulation zu ermöglichen, wird in den vier letztgenannten Arbeiten zu jedem Zeitschritt eine Neuaufteilung des Spektrums auf zeitlich konstante Gitterpunkte durchgeführt, was jedoch mit zusätzlichen Interpolationsfehlern verbunden ist.

§ 4 Beispiele zur Entwicklung von Tropfenspektren

§ 4.1 Die zeitliche Änderung von f(m,t) in Abhängigkeit der relativen Feuchte

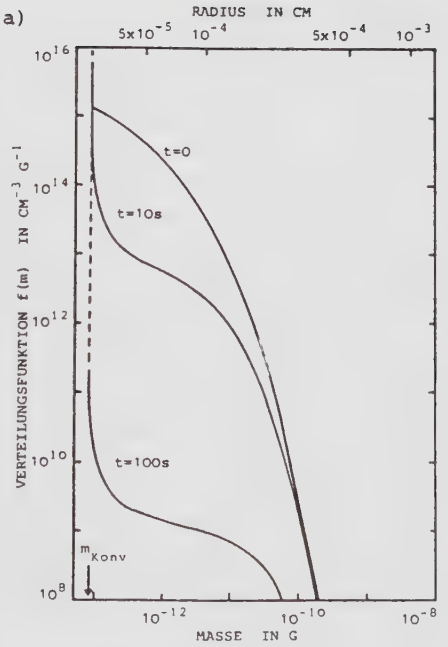
In diesem § werden Fallbeispiele für die zeitliche Entwicklung von Tropfenspektren diskutiert, die mit Hilfe des in § 2 vorgestellten semi-analytischen Lösungsverfahrens berechnet wurden. In den Abb. 4.1.1-3 ist der Verlauf der Verteilungsfunktion f(m,t) als Funktion der Tropfenmasse mit der Zeit als Scharparameter für verschiedene Werte der relativen Feuchte dargestellt. Allen Beispielen liegen die festen Modellbedingungen T=283K, p=900mb, $m_s=1.1\times10^{-15}$g NaCl zugrunde, und wir betrachten nur ruhende Tropfen. Als Anfangsgrößenspektrum wird a) eine Clark-Verteilung (vgl. I-5.3.1) und b) eine Marshall-Palmer-Verteilung (vgl. I-5.3.3) verwendet. In den Beispielen sind die vorzugebenden RH-Werte so gewählt, daß in Abhängigkeit von dem Vorzeichen der Tropfenwachstumsrate die drei charakteristischen Fälle behandelt werden, in denen im betrachteten m-Bereich $\dot{m}$ stets negativ ist, sein Vorzeichen wechselt oder positiv-definit ist.

Bei Vorgabe einer relativen Feuchte RH=100% (Abb. 4.1) enthält das Spektrum entsprechend der Bedingung $m_{min}=m_{Konv}+\delta m < m_{Konv}$ nur verdunstende Tropfen; der zu diesen Modellbedingungen gehörige Verlauf der Wachstumsrate $\dot{m}(m)$ ist in Abb. I-4.1b dargestellt. Wegen $\dot{m}<0$ wandern sämtliche Tropfen zu kleineren Werten von m bzw. r hin, bis sie die Masse m_{Konv} erreichen. Dies führt bereits nach 10s zu einer deutlichen Zunahme von f(m) für kleine Tropfen, wohingegen die Werte nach t=100s wieder absinken, weil dann eine Vielzahl von Tropfen den betrachteten m-Bereich bereits verlassen hat. In dem semi-analytischen Modell kann $f(m_{Konv},t)$ nicht explizit berechnet werden; eine Fortsetzung des Verlaufes von f(m,t)

zum Konvergenzpunkt, der durch die unterbrochene Kurve markiert ist, weist aber auf den extrem steilen Anstieg der Funktion hin. Trotz der äußerst geringen Beträge von $\dot{m}$ verändern kleine Tropfen ihren Radius relativ zu dem Anfangswert schneller als große, so daß die Änderung im Verlauf von f(m,t) für die kleineren Teilchen schon nach kurzer Zeit deutlich wird. Bei Vorgabe einer Anfangsverteilung nach Clark (Abb. 4.1.1a) mit sehr vielen winzigen Tropfen befinden sich nach einer Modellzeit von 100s der weitaus größte Teil der anfangs betrachteten N Tropfen in dem Intervall $[m_{Konv}, m_{Konv}+\delta m]$, während nur noch weniger als 0.01% von N eine Masse $m \geqslant m_{Konv}+\delta m$ besitzen. Dagegen hat die Verteilungsfunktion auch nach 100s für große Tropfen ihren Anfangswert beibehalten; dies zeigt sich deutlich am Beispiel der Marshall-Palmer-Verteilung (Abb. 4.1.1b), die bei t=0 große Tropfen in nennenswerter Anzahl enthält, so daß z.Zt. t=100s sich noch ca. 98% der Tropfen in dem erfaßten m-Bereich befinden.

In dem Beispiel RH=100.1% (Abb. 4.2) liegt aufgrund zweier Nullstellen der Funktion $\dot{m}(m)$ (siehe hierzu Abb. I-4.2b) sowohl ein Konvergenz- als auch ein Divergenzpunkt vor. Für das Verhalten von f(m,t) in der Umgebung von m_{Konv} gelten die entsprechenden Aussagen wie in dem ersten Beispiel. Tropfen mit $m_{Konv} \leqslant m(t) < m_{Div}$ und der Anfangsmasse $m_o < m_{Div}$ sind die bei RH=100.1% nicht aktivierten Teilchen des Spektrums, die bei konstanter Übersättigung im Laufe der Zeit ihre (stabile) Gleichgewichtsgröße $m=m_{Konv}$ annehmen werden. Die Existenz des Divergenzpunktes bewirkt die Entstehung eines Minimuns von f(m) zwischen m_{Konv} und m_{Div}, das sich während der zeitlichen Entwicklung immer stärker ausprägt. Die durch Kondensation wachsenden (aktivierten) Tropfen verursachen ein Maximum bei $m=m_{Max}$, das zu größeren Tropfen hin wandert und schmaler wird. Da die Clark-Verteilung zum Anfangszeitpunkt nur wenige große Tropfen enthält, unterscheidet sich f(m,t)

Abb. 4.1.1:
Zeitliche Entwicklung des Tropfenspektrums f(m,t) für RH=100%, T=283K, p=900mb, $m_s=1.1\times10^{-15}$g NaCl mit den Anfangsverteilungen nach
a) Clark
b) Marshall-Palmer.
Die durchbrochene Linie markiert den Verlauf von f(m,t) für
$m_{Konv} \leqq m < m_{Konv} + \delta m$.



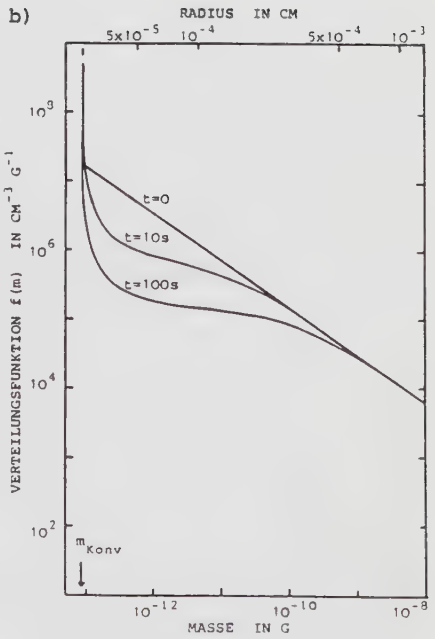
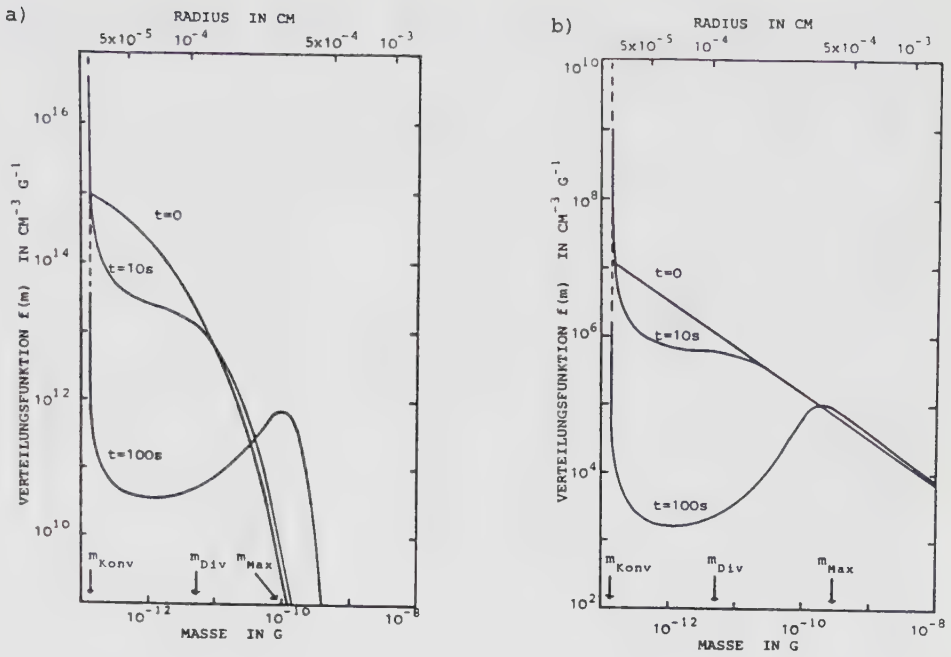


Abb. 4.1.2:
Wie Abb. 4.1.1, jedoch für RH=100.1%.

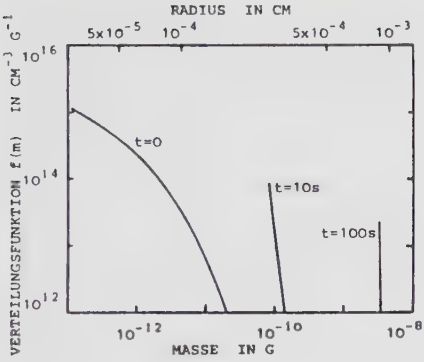


für t=100s mit $m_{Max}=10^{-10}$g, d.h. $r_{Max}=2.9x10^{-4}$cm, um mehrere Größenordnungen von den Anfangswerten (Abb. 4.1.2a). Insgesamt wurden nur ca. 12.5% der anfänglichen Tropfen aktiviert, und in dem eng umgrenzten Bereich um m_{Max} ist die Mehrzahl dieser Tropfen mit einer Anfangsmasse $m_o > m_{Div}$ konzentriert. Wegen der Dominanz großer Tropfen der Marshall-Palmer-Verteilung (Abb. 4.1.2b) ist das Maximum zu den höheren Werten $m_{Max}=2x10^{-10}$g, $r_{Max}=3.6x10^{-4}$cm verschoben. Der anschließende Abfall von f(m) ist deutlich schwächer als in Abb. 4.1.2a, und für große m nähert sich die Verteilungsfunktion ihren Anfangswerten an. In diesem Beispiel sind über 99% aller Teilchen aktiviert. Die Bedingung der Erhaltung der Tropfenzahl N_{Div} nach (2.2.6) ist in beiden Fällen nach 100s mit 95% (Clark) bzw. 96% (Marshall-Palmer) in guter Näherung erfüllt; der Fehler wird möglicherweise durch den großen Gradienten von f(m) verursacht, der die Interpolation und numerische Integration über das Spektrum erschwert.

Im Falle RH=100.5% (Abb. 4.1.3) zeigt sich, daß sämtliche Tropfen des Spektrums aktiviert sind (vgl. Abb. I-4.2f) und durch Kondensation zu größeren m-Werten wandern. Das im Verhältnis zu den Anfangswerten m_o, r_o schnellere Größenwachstum der kleinen Tropfen führt dazu, daß diese sich bald Tropfen mit deutlich größerer Anfangsmasse annähern, wodurch sich im Fall der Clark-Verteilung (Abb. 4.1.3a) ein nahezu monodisperses Spektrum ausbildet. Bei Vorgabe einer Marshall-Palmer-Verteilung (Abb. 4.3.1b) ist zu jedem Zeitpunkt die Zahl der kleinsten Tropfen im Spektrum ebenfalls groß, aber f(m,t) unterscheidet sich mit zunehmender Tropfengröße nur noch geringfügig von den Anfangswerten.

Die Beispiele aus Abb. 4.1.2a, 4.1.3a zeigen, daß ausgehend von einer Clark-Verteilung im Verlauf von 100s

a)



b)

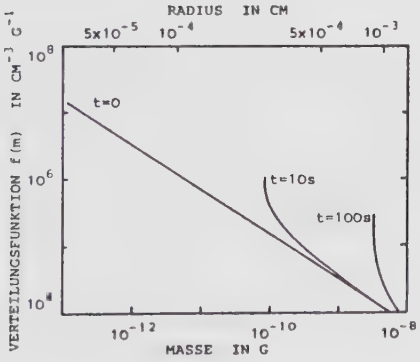


Abb. 4.1.3:
Wie Abb. 4.1.1, jedoch für RH=100.5%.

allein durch das Kondensationswachstum viele Tropfen mit $r \gtrsim 3\mu m$ (RH=100.1%) bzw. $r \gtrsim 9\mu m$ (RH=100.5%) gebildet werden. Das bedeutet, daß innerhalb einer Zeitspanne von Minuten genügend Tropfen mit einem Radius $r \gtrsim 5\text{-}10\mu m$ entstehen, die den Koagulationsprozeß auslösen können. Dabei werden koagulationsfähige Tropfen umso schneller gebildet, je höher die Übersättigung der Umgebungsluft ist. Für die großen Tropfen hat die Massenzunahme durch Kondensation nur noch eine geringe Bedeutung und ist in der Praxis im Vergleich zur Größenänderung aufgrund von Koagulationsvorgängen vernachlässigbar. Der Fall b) darf in diesem Zusammenhang nicht betrachtet werden, weil die Marshall-Palmer-Verteilung bereits ein Regentropfenspektrum beschreibt.

Aus dem unterschiedlichen Verhalten von $\dot{m}$ in Bezug auf sein Vorzeichen folgen die drei vorgestellten Typen der zeitlichen Entwicklung in den Abb. 4.1.1-3. Die Vorgabe anderer Modellbedinqungen wie RH, m_s etc. führt zwar entsprechend den resultierenden $\dot{m}$-Werten zu einem modifizierten Verlauf von f(m,t); an der prinzipiellen Struktur der Lösung wird sich aber nichts ändern.

An dieser Stelle soll noch der Einfluß des Massenakkommodationskoeffizienten β_1 diskutiert werden. Bei Vorgabe von β_1=0.036 anstelle des verwendeten Wertes β_1=1 folgt aus der Verringerung des Betrages von $\dot{m}$ eine erheblich langsamere Verlagerung des Tropfenspektrums im Bereich kleiner Tropfen. Die Unterschiede verschwinden jedoch mit zunehmender Tropfengröße.

Das semi-analytische Modell beinhaltet neben der Kondensation keine weiteren Wechselwirkungen innerhalb der Wolke und setzt während der Integrationszeit konstante Werte der relativen Feuchte und Temperatur voraus. Die in der Literatur vorgestellten Modelle zur Bestimmung der

Entwicklung von f(m,t) berücksichtigen jedoch zusätzliche physikalische Vorgänge, so daß ihre Resultate höchstens qualitativ mit den Beispielen dieses § vergleichbar sind. Daher werden nur die Arbeiten von Fitzgerald (1974) und Neiburger und Chien (1960) [+] herangezogen, in denen Luftpakete mit vorgegebenem Salzkernspektrum betrachtet werden, die von der Wolkenuntergrenze aufsteigen und dabei ihre Temperatur und relative Feuchte verändern. Wie in Abb. 4.1.2 bildet sich bei Tropfenmassen der Größenordnung von m_{Max} ein Maximum kondensierender Tropfen, das im Laufe der Zeit schmaler wird. Ein quantitativer Vergleich ist aber wegen der unterschiedlichen Modellkonzeptionen nicht möglich.

+) Beide Modelle verwenden wachsende Klassengrenzen, wobei Neiburger und Chien (1960) jedoch die Ergebnisse nach jedem Zeitschritt auf die anfängliche Klassenaufteilung transformieren. Zur Problematik und zu den prinzipiellen Unterschieden zwischen Modellen mit zeitlich variablen Gitterpunkten und dem semi-analytischen Modell siehe §§ 3.3, 4.2.

§ 4.2 Vergleich unterschiedlicher Modelle

In § 3 wurden Methoden rein numerischer Verfahren zur Lösung der spektralen Kondensationsgleichung in der Form (1.7) diskutiert; die Ergebnisse eines dieser Modelle sollen nun denen des semi-analytischen Modells gegenübergestellt werden. Das Vergleichsmodell verwendet wachsende Klassengrenzen (vgl. § 3.3); die Bestimmung der Zahl der Tropfen einer Klasse erfolgt nach (3.3.5), und die Integration der Wachstumsgleichung (2.1.11) wird mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens durchgeführt.

Der in Abb. 4.2.1 dargestellte Verlauf der Verteilungsfunktion $f^*(m,t)$ für t=0,10,100s wurde unter denselben äußeren Modellbedingungen wie das in Abb. 4.1.2a wiedergegebene Beispiel berechnet. Für kleine Zeiten wie z.B. t=10s liegen die Klassengrenzen noch relativ nahe beieinander, so daß die Unterschiede zwischen beiden Modellen gering sind. Mit der Zeit wandern die Tropfen mit einer Anfangsmasse $m_o < m_{Div}$ (unterschiedlich schnell) in den Konvergenzpunkt m_{Konv}. Um den Divergenzpunkt bildet sich eine große stets wachsende Klasse, weil der untere Gitterpunkt zu kleineren, der obere aber zu größeren m-Werten wandert. Nach 100s Modellzeit haben sämtliche verdunstende Tropfen mit $m_o < m_{Div}$ ihren Gleichgewichtswert m_{Konv} erreicht, und das Intervall $[m_{Konv}=1.4\text{x}10^{-13}g, m=2.5\text{x}10^{-11}g]$ wird durch eine einzige Klasse repräsentiert. Ein Vergleich mit Abb. 4.1.2a zeigt, daß in diesem Bereich die beiden Modelle völlig unterschiedliche Ergebnisse liefern, was auf das unzulängliche Auflösungsvermögen des Modells mit zeitlich variablen Klassen beruht. Anders verhalten sich die Resultate für Tropfen mit einer Masse, die größer als die obere Grenze der "Riesenklasse" ist. So stimmen z.Zt. t=100s Lage und Ausmaß des Maximums bei $m_{Max}=10^{-10}g$ gut überein.

Allgemein läßt sich zum Vergleich der Modellergebnisse folgendes sagen:

1. Bei Existenz eines Divergenzpunktes erhalten wir in dessen Umgebung völlig unterschiedliche Resultate, die die Brauchbarkeit des Modelltyps mit veränderlichen Klassen für solche Fälle in Frage stellen.
2. Für kondensierende Tropfen sind die Fehler außerhalb der "Riesenklasse" verhältnismäßig gering; so erhält man z.B. bei Vorgabe von RH=100.5% (vgl. Abb. 4.1.3) mit einem stets positiven $\dot{m}$ nahezu übereinstimmende Ergebnisse.
3. Im Bereich verdunstender Tropfen bilden sich zu große Klassen, als daß der für sie repräsentative Wert der Verteilungsfunktion den Verlauf von f(m,t) hinreichend genau wiedergeben kann.

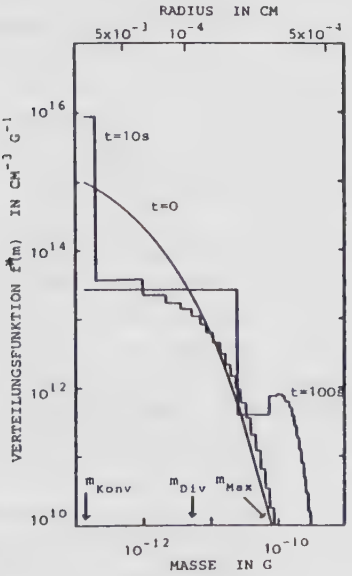


Abb. 4.2.1:
Zeitliche Entwicklung des Tropfenspektrums $f^*(m)$ berechnet anhand eines Modells mit veränderlichen Klassen für dieselben Modellbedingungen wie in Abb. 4.1.2a.

§ 5 Die Kondensationsrate instationärer Tropfenspektren

Die (integrale) Kondensationsrate J wird durch den allgemeinen phänomenologischen Ansatz (I-5.2.1,2) in Abhängigkeit von aktuellen Zustandsgrößen der Umgebung, Tropfenverteilung und speziellen Tropfeneigenschaften bestimmt; diese Formulierung ist unabhängig davon, ob die Verhältnisse stationär oder instationär sind. Während die Auswertung des Ansatzes in Kap. I Stationarität voraussetzte, soll nun unter Verwendung der Ergebnisse aus §§ 2,4 die Zeitabhängigkeit der Kondensationsrate J und der zugehörigen phänomenologischen Koeffizienten K_1, K_2 betrachtet werden.

In den Abb. 5.1-3 sind die Werte J, K_1, K_2 sowie die Zahl der Tropfen N und gegebenenfalls N_{Div} nach (2.2.6) als Funktion der Zeit für verschiedene relative Feuchten aufgetragen, wobei wie in § 4.1 die Modellbedingungen T=283K, p=900mb, $m_s=1.1\times10^{-15}$g NaCl, ruhende Tropfen und eine Anfangsverteilung nach Clark verwendet werden. Die Größen J, K_1, K_2 sind auf eine Gesamtzahl $N_{ges}=N+\Delta N$ mit ΔN nach (2.2.8) von 1 Tropfen pro cm^3 normiert.

Wenn in dem betrachteten Tropfenensemble bei RH=100% (Abb. 5.1) nur verdunstende Tropfen vorliegen, so verlassen innerhalb der ersten 20s die meisten Tropfen den betrachteten m-Bereich und streben ihrem Gleichgewichtswert $m=m_{Konv}$ mit $\dot{m}(m_{Konv})=0$ zu. Dementsprechend erhalten wir eine stets negative Kondensationsrate, die nach (I-5.2.1) für die Bulk-Antriebsfunktion $A_B(RH=100\%)=0$ gleich dem Korrekturkoeffizienten K_2 ist, und deren Betrag mit der Zeit gegen Null strebt. Die Abhängigkeit des spektralen Koeffizienten $L_1(m)$ von der Tropfengröße (siehe Abb. I-4.2.1b oder f) bewirkt eine Abnahme von K_1, wobei der normierte Koeffizient gegen den Wert $K_1=L_1(m_{Konv})$ strebt.

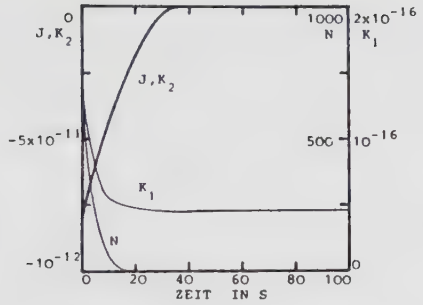


Abb. 5.1:

Zeitabhängigkeit der normierten Kondensationsrate J (in g cm^{-3} s^{-1}), der normierten phänomenologischen Koeffizienten K_1 (in g s K cm^{-5}), K_2 (in g cm^{-3} s^{-1}) und der Tropfengesamtzahl N (in cm^{-3}). Modellbedingungen: RH=100%, T=283K, p=900mb, m_s=1.1x10^{-15}g NaCl, ruhende Tropfen, Anfangsverteilung nach Clark.

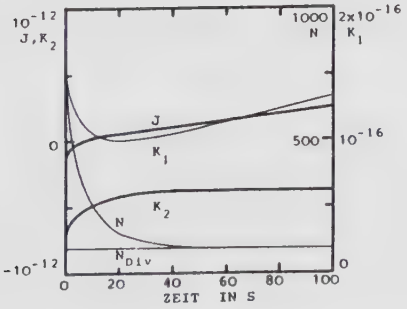


Abb. 5.2:

Wie Abb. 5.1, jedoch für RH=100.1%.

Die Existenz eines Konvergenz- und Divergenzpunktes im Spektrum bei RH=100.1% (Abb. 5.2, zur Entwicklung von f(m,t) siehe Abb. 4.1.2a, zum Verlauf $\dot{m}(m)$ Abb. I-4.2b) bewirkt eine Abnahme der Tropfenzahl N, die gegen den Wert N_{Div} strebt. Die Rechnungen zeigen, daß die Erhaltungsbedingung in guter Näherung erfüllt ist. Die Kondensationsrate ist zu Beginn für $t \leq 8s$ negativ, weil verdunstende Tropfen in großer Zahl vorhanden sind. Erst wenn sich hinreichend viele von ihnen dem Konvergenzpunkt m_{Konv} genähert haben, können die kondensierenden Tropfen das Vorzeichen der monoton ansteigenden Funktion J(t) bestimmen. Für kleinere Zeiten hat der negative Korrekturkoeffizient K_2 einen wesentlichen Einfluß auf J; sein Betrag nimmt mit der Zeit leicht ab und strebt asymptotisch gegen einen durch $L_2(m_{Konv})$ bestimmten Grenzwert, der für die Mehrzahl der Tropfen repräsentativ ist. Die Ursache des Minimums der Kurve $K_1(t)$ bei $t \approx 20s$ liegt darin, daß die abnehmenden $L_1(m)$-Werte der rasch verdunstenden kleinen Tropfen zunächst nicht durch die Zunahme aufgrund der kondensierenden Teilchen kompensiert werden können. Dies ist erst möglich, wenn genügend viele Tropfen die Masse m_{Konv} angenommen haben, während zugleich die größeren beständig anwachsen.

Bei Vorgabe von RH=100.5% (Abb. 5.3) erhalten wir mit $\dot{m} > 0$ für alle Tropfen (vgl. Abb. I-4.2f) positive, monoton ansteigende J- und K_1-Werte sowie negative, gegen einen Grenzwert abfallende K_2-Werte. Die Zunahme der Beträge ist eine Folge der Verlagerung des gesamten Spektrums in den Bereich größerer Tropfenmassen (siehe Abb. 4.1.3a).

Die Darstellung der Zeitabhängigkeit von J, K_1, K_2 und N für eine Anfangsverteilung nach Marshall-Palmer ist nicht erforderlich, weil sich diese Größen innerhalb einer Modellzeit von 100s als Folge der Dominanz großer Tropfen

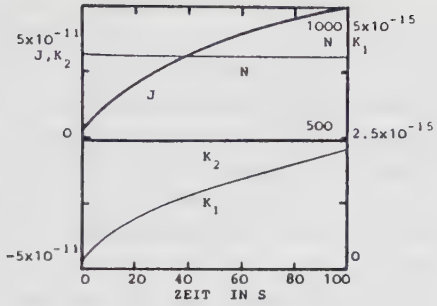


Abb. 5.3:
Wie Abb. 5.1, jedoch für RH=100.5%.

nur geringfügig ändern. Die Resultate sind daher nahezu identisch mit denen aus Abb. I-5.3.2d bei den jeweiligen Werten der relativen Feuchte. Geringfügige Abweichungen folgen allein aus der Verwendung verschiedener minimaler Tropfenmassen der jeweils betrachteten Spektren. Die Unterschiede der Anfangswerte bei Vorgabe einer Clark-Verteilung zwischen den Beispielen in Abb. 5.1-3 und den Resultaten aus Abb. I-5.3.2a sind dagegen aufgrund der größeren Zahl kleinster Tropfen, die bei den Rechnungen in diesem § unberücksichtigt blieben, deutlich größer.

Die Anfangswerte der Koeffizienten $K_1(t=0)$, $K_2(t=0)$ sind entsprechend ihrer Definition unabhängig von der vorgegebenen relativen Feuchte. Dies gilt aber nicht mehr für ihre zeitliche Änderung, weil sie durch die Entwicklung des Tropfenspektrums bestimmt wird, auf die wiederum die herrschende Übersättigung einen entscheidenden Einfluß hat.

Die Resultate dieses § zeigen, daß die Koeffizienten des aus der Theorie der irreversiblen Prozesse abgeleiteten phänomenologischen Ansatzes (vgl. Kap. I) für die Kondensationsrate auch im Fall instationärer Verhältnisse berechnet werden können. Die integralen Größen K_1 und K_2 sind abhängig von dem Tropfenspektrum und dessen zeitlicher Entwicklung. Es erweist sich daher als erheblicher Vorteil, daß mit dem in § 2 entwickelten semi-analytischen Berechnungsverfahren ein gegenüber herkömmlichen Methoden verbessertes Integrationsverfahren für die spektrale Kondensationsgleichung vorliegt. Damit ist eine zufriedenstellende Bestimmung der (integralen) phänomenologischen Koeffizienten sowie der Kondensationsrate als Funktion der Zeit gewährleistet.

LITERATURVERZEICHNIS

Adamowicz, R.F., 1979: A model for the reversible washout of sulfur dioxide, ammonia and carbon dioxide from a polluted atmosphere and the production of sulfates in rain drops. Atm. Envir., 13, 105-121.

Altwicker, E.R., Chapman, E., 1981: Mass transfer of sulfur dioxide into falling drops: A comparison of experimental data with absorption models. Atm. Envir., 15, 297-300.

Arnason, G., Greenfield, R.S., 1972: Micro- and macrostructures of numerically simulated convective clouds. J. Atm. Sci., 29, 342-367.

Beilke, S., Lamb, D., Müller, J., 1975: On the uncatalized oxidation of atmospheric SO_2 by oxigen in aqueous systems. Atm. Envir., 9, 1083-1090.

Berry, E.X, 1967: Cloud droplet growth by collection. J. Atm. Sci., 24, 688-701.

Book, D.L. (ed), 1981: Finite-difference techniques for vectorized fluid dynamics calculations. Springer, New York etc., 226pp.

Boris, J.P., Book, D.L., 1976: Flux-Corrected-Transport. III. Minimal-error FCT algorithms. J. Comp. Phys., 20, 397-431.

Chapman, S., Cowling, T.G., 1970: The mathematical theory of non uniform gases. 3rd ed. University Press, Cambridge, 423pp.

Church, T., 1979: Marine and biogenic contributions to the chemistry of precipitation. In: McCracken, M.C., 1979: The multistate atmospheric power production. Pollution study - MAP 35. Progress Report for FY 1977 and FY 1978, US Dept. of Energy, 116-124.

Clark, T.L., 1974: A study in cloud phase parameterization using the Gamma-distribution. J. Atm. Sci., 31, 142-155.

Clark, T.L., 1979: Numerical simulations with a three-dimensional cloud model: Lateral boundary condition experiments and multicellular severe storm simulation. J. Atm. Sci., 36, 2191-2215.

Clark, T.L., Hall, W.D., 1979: A numerical experiment on stochastic condensation theory. J. Atm. Sci., 36, 470-483.

Cotton, W.R., 1975: On the parameterization of turbulent transport in cumulus clouds. J. Atm. Sci., 32, 548-564.

Drake, R.L., 1972: A general mathematical survey of the coagulation equation. In: Hidy, G.M., Brock, J.R. (ed.), 1972: Topics in current aerosol research (Part 2), Vol. 3. Pergamon Press, Oxford etc., 201-376.

Dufour, L., Defay, R., 1963: Thermodynamics of clouds. Academic Press, New York, London, 254pp.

Dufour, L., van Mieghem, J., 1975: Thermodynamique de l'atmosphère. J. Duculot, Gembloux, 278pp.

Fitzgerald, J.W., 1972: A study of the initial phase of cloud droplet growth by condensation: Comparison between theory and observation. Ph. D. Thesis, Dept. of Geophys. Sci., Univ. Chicago (also Techn. Note, No. 44, Cloud Phys. Lab., Univ. Chicago), 144pp.

Fitzgerald, J.W., 1974: Effect of aerosol composition on cloud droplet size distribution: A numerical study. J. Atm. Sci., 31, 1358-1367.

Garland, J.A., 1978: Dry and wet removal of sulfur from the atmosphere. Atm. Envir., 12, 349-362.

Graedel, T.E., Weschler, C.J., 1981: Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and rain drops. Rev. Geophys. Space Phys., 19, 505-539.

de Groot, S.R., 1960: Thermodynamik irreversibler Prozesse. Bibliographisches Institut, Mannheim, 216pp.

de Groot, S.R., Mazur, P., 1969: Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse. Bibliographisches Institut, Mannheim, 217pp.

Haase, R., 1963: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 552pp.

Hales, J.M., 1972: Fundamentals of the theory of gas scavenging by rain. Atm. Envir., 6, 635-659.

Hales, J.M., 1978: Wet removal of sulfur compounds from the atmosphere. Atm. Envir., 12, 389-399.

Hegg, D.A., Hobbs, P.V., 1978: Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere. Atm. Envir., 12, 241-253.

Hegg, D.A., Hobbs, P.V., 1981: Cloud water chemistry and the production of sulfates in clouds. Atm. Envir., 13, 981-987.

Herbert, F., 1972: Die Theorie der irreversiblen Prozesse und ihre Anwendung auf die Atmosphäre. Diss. Nat. Fak. Univ. Mainz, 225pp.

Herbert, F., 1975: A reexamination of the equilibrium conditions in the theory of water drop nucleation. Tellus, 27, 406-413.

Herbert, F., 1982: On the flux and collision mechanism of the scavenging process of atmospheric aerosol particles. In: Herbert, F. (ed.), 1982: Atmospheric trace constituents. Proceedings of the SFB 73 colloquium in Mainz 1981. Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 117-128.

Jacobsen, I., Müller, E., Heese, M., Betz, M., 1982: Untersuchungen zur großräumigen Ausbreitung von Luftbeimengungen. Bericht erstellt im Auftrag d. Umweltbundesamtes Berlin, DWD (Abt. Forschung), 180pp.

Junge, C., McLaren, E., 1971: Relationship of cloud nuclei spectra to aerosol size distribution and composition. J. Atm. Sci., 28, 382-390.

Kamke, E., 1977: Differentialgleichungen. Teubner, Stuttgart, 9. Aufl., 668pp.

Kessler, E., 1969: On the distribution and continuity of water substance in atmospheric circulation. Meteor. Monogr., 10, No. 32, Am, Meteor. Soc., Boston, 84pp.

Kovetz, A., Olund, B., 1969: The effect of coalescence and condensation on rain formation in a cloud of finite vertical extent. J. Atm. Sci., 26, 1060-1065.

Levine, J.N., 1979: Physical chemistry. McGraw Hill Kogakusha Ltd, Tokio, 847pp.

Meixner, J., Reik, H.G., 1959: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. In: Flügge, S. (ed), 1959: Handbuch der Physik, Bd. III/2. Springer, Berlin, 413-523.

Moelwyn-Hughes, E.A., 1970: Physikalische Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 714pp.

Neiburger, M., Chien, C.N., 1960: Computations of the growth of cloud drops by condensation using an electronic digital computer. Meteor. Monogr., No. 5, Amer. Geophys. Union, Washington D.C., 191-208.

de Pena, R., Bowersox, V., 1979: Intercalibration of north American precipitation collectors. In McCracken, M.C., 1979: The multistate atmospheric power production. Pollution study - MAP 35. Progress Report for FY 1977 and FY 1978. US Dept. of Energy, 109-116.

Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1978: Microphysics of clouds and precipitation. D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 714pp.

Richtmyer, R.D., Morton, K.W., 1967: Difference methods for initial-value problems. 2nd ed., Interscience, New York, etc., 226pp.

Schwartz, S.E., Freiberg, J.E., 1981: Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO_2 in aqueous solutions. Atm. Envir., 15, 1129-1144.

Takahashi, T., Lee, S., 1978: The nuclei mass range most efficient for the initiation of warm cloud showers. J. Atm. Sci., 35, 1934-1946.

Vietti, M.A., Fastook, J.L., 1975: Water droplet growth in an expansion cloud chamber operating at small supersaturations. J. Rech. Atmos., 9, 181-195.

Wacker, U., Herbert, F., 1982: Theoretische Modellierung des Kondensationswachstums für Regentropfenspektren. Ann. Meteor. (N.F.), Nr. 19, 289-291.

Waldman, J.M., Munger, J.W., Jacob, D.J., Flagan, R.C., Morgan, J.J., Hoffmann, M.R., 1982: Chemical composition of acid fog. Science, 218, 677-680.

Zurmühl, R., 1965: Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker. 5. Aufl., Springer, Berlin, etc., 561pp.

Anhang A

Empirische Bestimmung der Tropfenwachstumsrate aufgrund diffusiver und gaskinetischer Transportprozesse

§ 1 Die Maxwell-Gleichung

In §§ I-2.1,2 wurde die Tropfenwachstumsrate $\dot{m}$ als ein Phasenfluß aus der Theorie der irreversiblen Prozesse analog zu chemischen Reaktionsraten bestimmt. Es soll nun eine weitere Gleichung hergeleitet werden, indem Kenntnisse über diffusive und gaskinetische Transportprozesse in der Umgebung des Tropfens sowie über chemische Bedingungen an der Tropfenoberfläche verwendet werden. Zur Unterscheidung wird die aus diesen Überlegungen resultierende Wachstumsrate mit $\dot{m}^*$ bezeichnet. Die Gleichung für $\dot{m}^*$ berücksichtigt keine Nukleationsvorgänge, was aber für meteorologische Belange ohne große Bedeutung ist. Die Herleitung von $\dot{m}^*$ in diesem Anhang (Herbert, pers. Mitteilung) entspricht in ihren Grundzügen den Ausführungen von Fitzgerald (1972) und Pruppacher und Klett (1978).

Die "Maxwell-Gleichung" beschreibt das Tropfenwachstum unter folgenden Annahmen:

1. kugelförmiger Tropfen; Radialsymmetrie der Feldfunktionen
2. Wasserdampftransport durch einfache Diffusion ohne Überlagerungsphänomene [+)] in Außenraum
3. Divergenzfreiheit der Diffusionsflüsse
4. Stationarität
5. ϱ=const. (ϱ: Dichte des Gases)
6. Kontinuierliche Feldfunktionen in der Umgebung des Tropfens
7. keine Temperaturunterschiede zwischen Tropfen und Umgebung

---

+) Zur Begründung der Vernachlässigung der Überlagerungsphänomene siehe Anhang B.

8. ruhender Tropfen

Während die Annahmen 1.-5. in guter Näherung erfüllt sind, stellen die Bedingungen 6.-8. einschneidende Vernachlässigungen dar, die wir später fallenlassen werden.

Der Herleitung der Wachstumsgleichung liegt folgende Modellvorstellung zugrunde (vgl. Abb. 1.1):
Der Diffusionsfluß von Wasserdampf,

(1.1) $$\mathbb{J}_1 = - D_1 \nabla \varrho_1$$

mit D_1: Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft

folgt dem Gradienten der Wasserdampfdichte, deren Profil aufgrund der Annahmen 1. und 3. in Kugelkoordinaten bestimmt werden kann. Aus

(1.2) $$\nabla \cdot \mathbb{J}_1 = - \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 D_1 \frac{\partial \varrho_1}{\partial R} \right) = 0$$

folgt mit den Randbedingungen

(1.3) $$\begin{cases} \varrho_1 (R = \infty) = \varrho_1 \\ \varrho_1 (R = r) = \varrho_{1r} \end{cases}$$

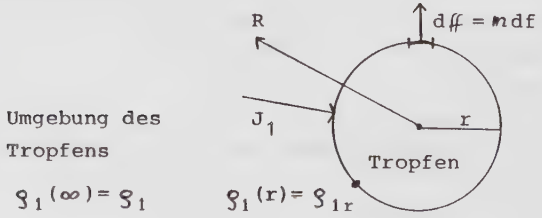


Abb. 1.1:
Zur Geometrie des Tropfenmodells.

und der Annahme D_1=const. die Partialdichte ϱ_1 in Abhängigkeit von R:

(1.4) $$\varrho_1(R) = \varrho_{1r} + (\varrho_1 - \varrho_{1r})\,(1 - \frac{r}{R}).$$

Der Wasserdampffluß, der aus der Umgebung kommend die gesamte Tropfenoberfläche Ω durchdringt, beträgt

(1.5) $$J_{1r} = -\int_{\Omega} \vec{J}_{1r} \cdot d\vec{f} = 4\pi r\, D_1 (\varrho_1 - \varrho_{1r}).$$

Dieser Fluß verändert die Tropfenmasse und ist gleich der Wachstumsrate $\dot{m}^*$:

(1.6) $$\dot{m}^*_M = J_{1r} = 4\pi r\, D_1 (\varrho_1 - \varrho_{1r}).$$

Zur Bestimmung der unbekannten Größe ϱ_{1r} nehmen wir an, daß an der Oberfläche Gleichgewicht zwischen Tropfen und Wasserdampf besteht:

(1.7) $$p_{1r} = p_{1eq}$$

mit p_{1eq}: Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf über der gekrümmten Tropfenoberfläche.

In Abhängigkeit von p_1 und T erhalten wir aus (1.6,7) bei Verwendung der Zustandsgleichung idealer Gase die Wachstumsgleichung in der Form

(1.8) $$\dot{m}^*_M = 4\pi r\, D_1 \frac{p_{1eq}}{R_1 T} \left(\frac{p_1}{p_{1eq}} - 1\right).$$

Zur Berechnung von p_{1eq} siehe Anhang C.

Bewegt sich der Tropfen relativ zu der ihn umgebenden Luft, so wird zusätzlich Wasserdampf mit der Relativgeschwindigkeit v_R von der Tropfenoberfläche fort oder zu ihr hin transportiert (vgl. Ann. 8). Dieser Effekt kann durch Einführung des sog. Ventilationskoeffizienten beschrieben werden (Pruppacher und Klett, 1978):

(1.9) $$f_v = \begin{cases} 1.0 + 0.108\ N_{Sc}^{2/3}\ N_{Re} & \text{für } N_{Re} \leq 2.5 \\ 0.78 + 0.308\ N_{Sc}^{1/3}\ N_{Re}^{1/2} & \text{für } N_{Re} > 2.5 \end{cases}$$

$N_{Sc} = \nu / D_1$: Schmidt-Zahl

$N_{Re} = 2 v_R r / \nu$: Reynolds-Zahl

ν : kinematische Zähigkeit der Luft.

Für einen fallenden Tropfen wird v_R gleich der Sedimentationsgeschwindigkeit v_T gesetzt. Nach Stokes gilt:

(1.10) $$v_T = \frac{2 r^2 g \varrho_2}{9 \nu \varrho}$$

mit g : Schwerebeschleunigung

ϱ_2 : Dichte des Tropfens.

Wir wollen nun von der Annahme 6, daß ϱ_1 eine kontinuierliche Feldfunktion bis an die Tropfenoberfläche sein soll, abrücken, weil in unmittelbarer Umgebung des Tropfens gaskinetische Effekte wirksam werden und drastische Änderungen der Wasserdampfkonzentration verursachen. Zur Beschreibung dieser Effekte betrachtet man ein Modell, in dem der Tropfen von einer sog. Knudsen-Schicht mit einer Dicke von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Moleküle umgeben ist. In dieser Schicht bewegen sich die Moleküle zusammenstoßfrei mit ihrer thermischen Geschwindigkeit, während außerhalb der Massentransport durch einfache Diffusion erfolgt. Die mathematische Formulierung soll hier nicht durchgeführt werden. Das Ergebnis besagt, daß der Einfluß der Knudsen-Schicht in (1.8) allein durch die Einführung des Knudsen-Koeffizienten für Wasserdampf, α_1, berücksichtigt werden kann:

(1.11) $$\alpha_1 = \left(\frac{D_1 f_v}{r S_1} - \frac{r}{r+\lambda} \right)^{-1} \leq 1$$

mit $$S_1 = \beta_1 \sqrt{R_1 T / 2\pi}$$

β_1 : Massenakkommodationskoeffizient für Wasserdampf

λ : mittlere freie Weglänge der Moleküle.

Die Abhängigkeit des Knudsen-Koeffizienten α_1 und des Ventilationskoeffizienten f_v von Tropfengröße und Temperatur wird in § 3 behandelt.

Die Berücksichtigung der Korrekturen und die Einführung der chemischen Affinität des Tropfens,

(1.12) $$a_{21} = R_1 T \ln \frac{p_{1eq}}{p_1} ,$$

führt zu der Wachstumsgleichung in folgender Form:

(1.13) $$\dot{m}_H^* = - 4\pi r D_1 f_v \alpha_1 \frac{p_{1eq}}{R_1 T} \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T}\right).$$

§ 2 Die Howell-Gleichung

In diesem Abschnitt sollen Temperaturunterschiede zwischen dem Tropfen und der Umgebung bei der Ableitung der Wachstumsgleichung berücksichtigt werden. Sie entstehen dadurch, daß die bei der Kondensation freiwerdende latente Wärme dem Tropfen zugute kommt.

Die zur Herleitung der Howell-Gleichung verwendete Modellvorstellung entspricht der aus § 1 mit den Annahmen 1-6, 8. Jedoch muß zusätzlich der Wärmefluß J_q^* berücksichtigt werden, für den wir das Fourier'sche Gesetz verwenden:

(2.1) $$J_q^* = -L \nabla T$$

mit L : Wärmeleitfähigkeit für Luft

Aus der Bedingung der Divergenzfreiheit von J_q^* läßt sich analog zu der Behandlung der Dichte von Wasserdampf unter der Annahme L=const. das Temperaturprofil herleiten,

(2.2) $$T(R) = T_r + (T - T_r)\left(1 - \frac{r}{R}\right)$$

mit $$T_r := T(R = 0)$$
$$T := T(R \to \infty) ,$$

und wir erhalten den durch die gesamte Tropfenoberfläche austretenden Wärmefluß J_q^*:

(2.3) $$J_q^* = 4\pi r L (T_r - T)$$

Die Tropfenwachstumsgleichung gilt in der Form (1.6), jedoch ist bei der Einführung des Sättigungsdampfdruckes an der Tropfenoberfläche die Tropfentemperatur T_r zu berücksichtigen, so daß sich mit der Näherung $1/T_r \approx 1/T$ die Gleichung

(2.4) $$\dot{m}_H^* = 4\pi r D_1 \varrho_1 \left(1 - \frac{p_{1eq}(T_r)}{p_1}\right)$$

ergibt.

Aus der Bedingung der Stationarität folgt, daß die Tropfentemperatur durch die freiwerdende latente Wärme nicht geändert werden soll; dann muß diese Wärmemenge durch den Wärmefluß J_q^* an die Umgebung abgegeben werden. Dies führt zu der Schließungsbedingung (vgl. I-2.1.2.43)

(2.5) $$J_q^* = l_{21} \dot{m}_H^* ,$$

die die Wachstumsrate mit dem Wärmefluß koppelt. Aus (2.3-5) erhalten wir die Psychrometergleichung

(2.6) $$T_r - T = l_{21} \frac{D_1}{L} \varrho_1 \left(1 - \frac{p_{1eq}(T_r)}{p_1}\right) ,$$

aus der sich zusammen mit (2.4) im Prinzip die gesuchten Größen T_r und $\dot{m}_H^*$ berechnen lassen.

Gleichung (2.6) ist jedoch eine transzendente Gleichung, die nicht explizit nach der Temperatur der Tropfenoberfläche T_r aufgelöst werden kann. Um T_r zumindest näherungsweise zu bestimmen, verwenden wir für $p_{1eq}(T_r)$ die Clausius-Clapeyron-Gleichung in der Form

(2.7) $$\frac{\partial p_{1eq}}{\partial T} = \frac{l_{21}}{R_1} \frac{p_{1eq}}{T^2} .$$

Eine Reihenentwickung von $p_{1eq}(T_r)$ um die Temperatur T bis zu Gliedern 1. Ordnung führt mit (2.7) zu

(2.8) $$p_{1eq}(T_r) \simeq p_{1eq}(T) \left(1 + \frac{l_{21}}{R_1 T^2} (T_r - T)\right) ,$$

womit T_r in (2.6) berechenbar wird:

(2.9) $$T_r \simeq T + l_{21} \frac{D_1}{L} \varrho_1 \left(1 - \frac{p_{1eq}(T)}{p_1}\right) \frac{1}{1 + H^*}$$

mit dem sog. Howell-Faktor

$$H^* := \lambda_{21}^2 \frac{D_1}{L} \frac{p_{1eq}(T)}{R_1^2 T^3} \tag{2.10}$$

Aus (2.4,8,9) können wir nun die Wachstumsrate in Abhängigkeit von Zustandsgrößen der Umgebung bestimmen:

$$\dot{m}_H^* = \frac{4\pi r D_1 \varrho_1}{1 + H^*} \left(1 - \frac{p_{1eq}(T)}{p_1}\right) \tag{2.11}$$

Diese "Howell-Gleichung" unterscheidet sich nur durch den Howell-Faktor H^* von der Maxwell-Gleichung (1.8).

Die Relativbewegung des Tropfens gegenüber der ihn umgebenden Luft verursacht Ventilationseffekte, die durch die Ventilationskoeffizienten für H_2O-Masse f_V (vgl. 1.9) und Wärme f_T beschrieben werden (Pruppacher und Klett, 1978):

$$f_T = \begin{cases} 1.0 + 0.108\ N_{Pr}^{2/3}\ N_{Re} & \text{für } N_{Re} \leq 2.5 \\ 0.78 + 0.308\ N_{Pr}^{1/3}\ N_{Re}^{1/2} & \text{für } N_{Re} > 2.5 \end{cases} \tag{2.12}$$

mit $N_{Pr} = \nu \varrho c_p / L$: Prandtl-Zahl

Der Einfluß der Knudsenschicht auf die Transportvorgänge wird durch die Knudsen-Koeffizienten für H_2O-Masse α_1 (vgl. 1.11) und für Wärme α_T wiedergegeben, um die die Transportkoeffizienten zu modifizieren sind:

$$\alpha_T = \left(\frac{L f_T}{\varrho c_p r s_T} + \frac{r}{r + \lambda} \right)^{-1} \tag{2.13}$$

mit $s_T = \beta_T \sqrt{R_0 T / 2\pi}$

β_T : Akkommodationskoeffizient für Wärme

Führen wir in die Wachstumsgleichung noch die chemische Affinität gemäß (1.12) ein, erhalten wir die Form

$$\dot{m}_H^* = - \frac{4\pi r D_1 f_V \alpha_1}{1 + H^*} \frac{p_{1eq}(T)}{R_1 T} \left(1 - e^{-a_{21}/R_1 T}\right). \tag{2.14}$$

Sie entspricht der aus der Theorie der irreversiblen Prozesse hergeleiteten Gleichung (I-2.1.2.47); diese formale Analogie wird in § I-3 zur Bestimmung des noch offenen phänomenologischen Koeffizienten L_{mm} verwendet.

§ 3 Quantitative Bedeutung der Knudsen-, Howell- und Ventilationseffekte

Der Einfluß der in §§ 1,2 eingeführten Korrekturkoeffizienten zur Beschreibung der Knudsen-, Howell- und Ventilationseffekte ist abhängig von der Umgebungstemperatur sowie der Größe und dem Salzgehalt des Tropfens. In Abb. 3.1 sind die dimensionslosen Größen α_1, α_T, H, f_V als Funktion des Tropfenradius aufgetragen; der thermische Ventilationskoeffizient ist ungefähr gleich f_V. Die angegebenen Werte für α_1, α_T und H gelten für ruhende Tropfen (f_V=1). Die Berechnung der Knudsen-Korrekturkoeffizienten erfordert die Vorgabe der Akkommodationskoeffizienten β_1 und β_T. Trotz einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungen (vgl. Pruppacher und Klett, 1978) besteht jedoch Unsicherheit über die Größenordnung von β_1 sowie über den Einfluß der im Tropfen gelösten Komponenten. Für praktische Rechnungen wird β_1=1 gesetzt, ein Wert, der auch aus Messungen von Vietti und Fastook (1975) folgt. Über den thermischen Akkommodationskoeffizienten β_T liegen nur wenige Untersuchungen vor, und es wird der Wert β_T=1 verwendet.

α_1 und α_T reduzieren die Flüsse von Masse und Wärme für die kleinsten Tropfen auf weniger als die Hälfte und streben mit zunehmendem Radius gegen 1; für hinreichend große Tropfen verliert die Knudsen-Schicht also ihre Bedeutung. Eine Temperaturerhöhung bewirkt die Zunahme von α_1 und α_T; der Einfluß ist aber schwach. Die Berücksichtigung der Relativbewegung des Tropfens in der Knudsen-Korrektur verringert die Werte für $r \geq 4 \times 10^{-4}$cm nur geringfügig.

Der Howell-Faktor H bewirkt für alle Tropfen eine Verringerung des Betrages der Tropfenwachstumsrate; seine Radienabhängigkeit wird bestimmt durch das Produkt $\alpha_1/\alpha_T\, p_{1eq} \approx p_{1eq}$, wobei p_{1eq} den Einfluß der Krümmungs-

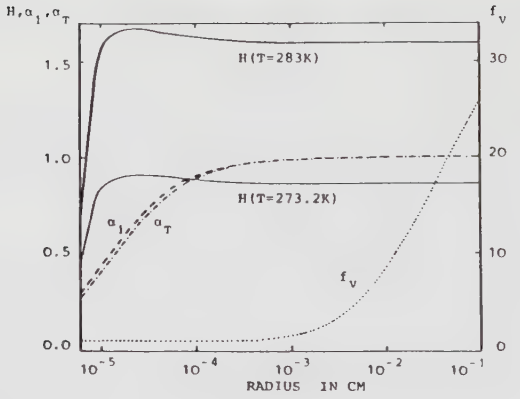


Abb. 3.1:

Abhängigkeit der Korrekturgrößen H(———), α_1 (- - -), α_T (-·-·-) für ruhende Tropfen und f_V (·····) von dem Tropfenradius für m_s=1.1x10^{-15}g NaCl, T=283K und T=273.2K (nur H; dünne Linie) sowie β_1=1.

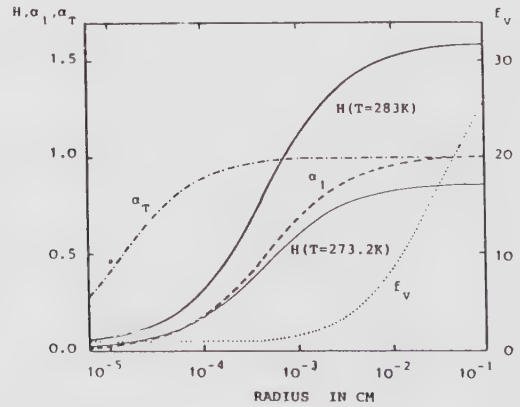


Abb. 3.2:

Wie Abb. 3.1, jedoch für β_1=0.036.

und Lösungskorrektur beinhaltet. Im Gegensatz zu α_1, α_T und f_V weist H eine starke Temperaturabhängigkeit auf, und zwar ändern sich die Werte gleichsinnig mit den Temperaturvariationen. Die Berücksichtigung der Ventilation verursacht eine Erniedrigung von H für $r \gtrsim 4 \times 10^{-4}$cm.

Bei der Berechnung des Ventilationskoeffizienten f_V wurde die Relativgeschwindigkeit gleich der Stokes'schen Sedimentationsgeschwindigkeit gesetzt. Für $r \lesssim 4 \times 10^{-4}$cm hat die Ventilation praktisch keine Bedeutung, während sie für große Tropfen das Wachstum bzw. die Verdunstung beschleunigt.

Zur Dokumentation der Bedeutung des gewählten β_1-Wertes sind die Größen α_1 und H in Abb. 3.2 für dieselben Modellbedingungen wie in Abb. 3.1, jedoch mit $\beta_1 = 0.036$ dargestellt; dieser Zahlenwert wird in vielen Modellrechnungen wie z.B. Fitzgerald (1972) verwendet. Als Folge des niedrigen Massenakkommodationskoeffizienten erhalten wir α_1-Werte, die für die kleinsten Tropfen um etwa den Faktor 20 geringer sind als für $\beta_1 = 1$. Mit der Annäherung von α_1 gegen 1 für große Tropfen verschwindet der Unterschied. Dieser Verlauf von α_1 hat deutlich geringere H-Werte der kleinsten Tropfen zu Folge. Wie die Vergleichsrechnungen zeigen, wird das Wachstum der kleinen Tropfen erheblich durch die Wahl von β_1 beeinflußt, die - wie zu Beginn dieses § ausgeführt - nicht unumstritten ist.

Anhang B

Zur Bedeutung der Baro- und Thermodiffusion für den Wasserdampfdiffusionsfluß

Es werde ein Gemisch aus den Gasen trockener Luft (Index O) und Wasserdampf (Index 1) betrachtet und angenommen, daß auf das System keine äußeren Kräfte wirken. Aus der Theorie der irreversiblen Prozesse folgt der allgemeine phänomenologische Ansatz für den Wasserdampfdiffusionsfluß, der die Überlagerungserscheinungen der Thermodiffusion berücksichtigt (Herbert, 1972):

$$(1) \qquad \mathbb{J}_1 = -L_{11}\left(\nabla(\mu_1-\mu_0)\right)_T - L_{19}\frac{1}{T}\nabla T$$

L_{11}, L_{19} : phänomenologische Koeffizienten

Die chemischen Potentiale μ_0, μ_1 sind Funktionen von Temperatur T, Druck p und dem Massenbruch von Wasserdampf m_1, so daß man den Term $(\nabla(\mu_1-\mu_0))_T$ in Abhängigkeit der Gradienten von p und m_1 ausdrücken kann:

$$(2) \qquad \begin{cases} \left(\nabla(\mu_1-\mu_0)\right)_T = \left(\frac{\partial(\mu_1-\mu_0)}{\partial m_1}\right)_{T,p}\nabla m_1 + \left(\frac{\partial(\mu_1-\mu_0)}{\partial p}\right)_{T,m_1}\nabla p \\ \\ = \quad d\,\nabla m_1 \;+\; (v_1-v_0)\,\nabla p \end{cases}$$

Mit (2) folgt der Diffusionsfluß $\mathbb{J}_1$ in der Form

$$(3) \qquad \mathbb{J}_1 = -D_1\varrho\left(\nabla m_1 + k_p\frac{\nabla p}{p} + k_T\frac{\nabla T}{T}\right).$$

In (2,3) wurden folgende Symbole verwendet:

$D_1 = L_{11}/\varrho d$: Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft

$$d := \left(\frac{\partial(\mu_1-\mu_0)}{\partial m_1}\right)_{T,p} = \frac{R^* T n_1}{\bar{m}_0 m_0 m_1^2}$$

$$k_p = \frac{(v_1-v_0)\rho L_{11}}{D_1} \quad : \text{Barodiffusionsverhältnis}$$

$k_T = \frac{L_{19}}{D_1 \varrho}$: Thermodiffusionsverhältnis

m_i : Massenbruch; $\sum_i m_i = 1$

n_i : Molenbruch

$\bar{m}_i$: Molmasse

R_* : universelle Gaskonstante

Gleichung (3) verdeutlicht, daß neben dem Konzentrationsgradienten auch Druck- und Temperaturunterschiede den Diffusionsfluß antreiben.

Wir wollen nun den Diffusionsfluß von Wasserdampf betrachten, der zu einem kondensierenden Tropfen gerichtet ist. Unter der Annahme radialsymmetrischer Feldfunktionen $m_1(R)$, $p(R)$, $T(R)$ enthält $\vec{J}_1$ in Kugelkoordinaten nur die Radialkomponente

$$J_{1R} = -D_1 \varrho \left(\frac{\partial m_1}{\partial R} + k_p \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial R} + k_T \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial R} \right). \tag{4}$$

Unter der Voraussetzung, daß das binäre Gemisch der Zustandsgleichung idealer Gase genügt,

$$p = \varrho \left(m_0 R_0 + m_1 R_1 \right) T \,, \tag{5}$$

läßt sich der Ausdruck $1/p\ \partial p/\partial R$ durch Temperatur- und Konzentrationsgradienten ausdrücken (Annahme: ϱ =const.),

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial R} = \frac{R_1 - R_0}{m_1 R_1 + m_0 R_0} \frac{\partial m_1}{\partial R} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial R} \,, \tag{6}$$

und Gl. (4) für den Diffusionsfluß lautet:

$$J_{1R} = -D_1 \varrho \left\{ \left(1 + k_p \frac{R_1 - R_0}{m_1 R_1 + m_0 R_0}\right) \frac{\partial m_1}{\partial R} + \left(k_p + k_T\right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial R} \right\}. \tag{7}$$

Die Vorfaktoren der Gradienten lassen sich für atmosphärische Verhältnisse mit $m_1 \ll m_0 \simeq 1$ näherungsweise bestimmen:

$$(8)\qquad \begin{cases} k_p \simeq \dfrac{\bar{m}_0 - \bar{m}_1}{\bar{m}_0}\, m_1 \simeq 0.36\, m_1 \\ k_T \simeq \alpha\, m_1 m_0 \quad , \alpha \simeq 0.5 \end{cases}$$

(Chapman und Cowling, 1970).

Zur Abschätzung der Bedeutung der Baro- und Thermodiffusion im Verhältnis zur Fick'schen Diffusion muß die Größenordnung der drei Terme

$$(9)\qquad \begin{cases} X_1 := \dfrac{\partial m_1}{\partial R} \\ X_2 := k_p \dfrac{R_1 - R_0}{m_1 R_1 + m_0 R_0} \dfrac{\partial m_1}{\partial R} \simeq 0.23\, m_1 \dfrac{\partial m_1}{\partial R} \\ X_3 := (k_p + k_T) \dfrac{1}{T} \dfrac{\partial T}{\partial R} \simeq 0.86\, \dfrac{m_1}{T} \dfrac{\partial T}{\partial R} \end{cases}$$

bestimmt werden. Die Profile der in (9) auftretenden Größen $m_1(R)$ und $T(R)$ wurden in Anhang A berechnet. (vgl. A-1.4, A-2.2); für die Gradienten erhalten wir:

$$(10)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial m_1(R)}{\partial R} = \dfrac{r}{R^2} (m_1 - m_{1r}) \\ \dfrac{\partial T(R)}{\partial R} = \dfrac{r}{R^2} (T - T_r) \end{cases}$$

mit

r : Tropfenradius

$T = T(R=\infty)$

$T_r = T(R=r)$

$m_1 = m_1(R=\infty)$

$m_{1r} = m_1(R=r)$.

Mit Hilfe der Gleichungen (A-1.7, A-2.9, C-20b, C-24b) sowie der Zustandsgleichung für Wasserdampf als ideales Gas können T_r und $m_{1r}=m_{1eq}$ näherungsweise für kondensierende Tropfen berechnet werden. In Tab. 1 sind die Re-

sultate für verschiedene Werte des Radius, der relativen Feuchte und der Temperatur bei p=900mb und der Salzmasse $m_s=1.1x10^{-15}$g NaCl wiedergegeben; dabei wurden die nichtdifferenzierten Größen $m_1(R)$, $T(R)$ in (9) gleich den Umgebungswerten gesetzt und die Knudsen-Korrektur berücksichtigt.

Der Quotient X_2/X_1 ist allein eine Funktion der relativen Feuchte und Temperatur; da er niemals den Wert $4x10^{-3}$ übersteigt, kann X_2 in guter Näherung vernachlässigt werden.

Der Einfluß des Temperaturgradienten X_3 hängt stark von dem Radius und der Temperatur ab, im Vergleich hierzu aber nur in geringem Ausmaß von der relativen Feuchte. Die Quotienten X_3/X_1 schwanken zwischen $3.34x10^{-2}$ ($r=10^{-5}$cm, T=273.15K, RH=100%, 100.1%) und 0.143 ($r=10^{-4}$cm, T=293K, RH=90%), so daß die Vernachlässigung von X_3 einen Fehler von bis zu 15% des Fick'schen Diffusionsflusses verursacht. Der Temperaturgradient ist dem Konzentrationsgradienten immer entgegengesetzt gerichtet; die Wirkung von X_3 auf den Diffusionsfluß besteht daher in der Reduktion des Betrages von J_1.

Das zur Berechnung von T_r und m_{1r} benutzte Verfahren muß allerdings kritische betrachtet werden. Korrekterweise wäre die Auflösung der transzendenten Gleichung (A-2.6) nach T_r erforderlich, was aber im allgemeinen Fall analytisch nicht möglich ist. Als Lösungsmöglichkeiten bieten sich nur iterative Verfahren an oder das in Anhang A und zur Berechnung der Werte aus Tab. 1 benutzte Näherungsverfahren. Dabei haben wir den Sättigungsdampfdruck an der Tropfenoberfläche durch eine Reihenentwicklung bis zu Gliedern 1. Ordnung angenähert. Außerdem wurden die Größen X_1, X_3 aus den Werten T_r, ϱ_{1r} berechnet, die aus der Verwendung der einfachen Diffusions-

r (cm)	RH (%)	T (K)	T_r (K)	$T-T_r$ (K)	m_1	m_{1r}	m_1-m_{1r}	X_2/X_1	X_3/X_1
10^{-5}	90.0	273.15	273.09	5.75×10^{-2}	3.80×10^{-3}	3.82×10^{-3}	-1.94×10^{-5}	8.74×10^{-4}	-3.55×10^{-2}
10^{-4}	90.0	273.15	272.42	7.29×10^{-1}	3.80×10^{-3}	4.02×10^{-3}	-2.21×10^{-4}	8.74×10^{-4}	-3.95×10^{-2}
10^{-3}	90.0	273.15	272.43	7.16×10^{-1}	3.80×10^{-3}	4.02×10^{-3}	-2.21×10^{-4}	8.74×10^{-4}	-3.88×10^{-2}
10^{-2}	90.0	273.15	272.44	7.15×10^{-1}	3.80×10^{-3}	4.02×10^{-3}	-2.21×10^{-4}	8.74×10^{-4}	-3.88×10^{-2}
10^{-5}	100.0	273.15	273.73	-5.84×10^{-1}	4.22×10^{-3}	3.99×10^{-3}	2.33×10^{-4}	9.71×10^{-4}	-3.34×10^{-2}
10^{-4}	100.0	273.15	273.14	7.30×10^{-3}	4.22×10^{-3}	4.22×10^{-3}	-2.64×10^{-6}	9.71×10^{-4}	-3.67×10^{-2}
10^{-3}	100.0	273.15	273.15	7.76×10^{-4}	4.22×10^{-3}	4.22×10^{-3}	-2.89×10^{-7}	9.71×10^{-4}	-3.57×10^{-2}
10^{-2}	100.0	273.15	273.15	7.82×10^{-5}	4.22×10^{-3}	4.22×10^{-3}	-2.56×10^{-8}	9.71×10^{-4}	-4.06×10^{-2}
10^{-5}	100.1	273.15	273.74	-5.89×10^{-1}	4.23×10^{-3}	3.99×10^{-3}	2.35×10^{-4}	9.73×10^{-4}	-3.34×10^{-2}
10^{-4}	100.1	273.15	273.15	8.08×10^{-4}	4.23×10^{-3}	4.23×10^{-3}	-2.97×10^{-7}	9.73×10^{-4}	-3.62×10^{-2}
10^{-3}	100.1	273.15	273.16	-5.66×10^{-3}	4.23×10^{-3}	4.22×10^{-3}	2.09×10^{-6}	9.73×10^{-4}	-3.61×10^{-2}
10^{-2}	100.1	273.15	273.16	-6.35×10^{-3}	4.23×10^{-3}	4.22×10^{-3}	2.34×10^{-6}	9.73×10^{-4}	-3.61×10^{-2}

Tab. 1:

Zur Abschätzung des Einflusses der Baro- und Thermodiffusion (vgl. Text).

r	RH	T	T_r	$T-T_r$	M_1	m_{1r}	m_1-m_{1r}	X_2/X_1	X_3/X_1
(cm)	(%)	(K)	(K)	(K)					
10^{-5}	90.0	293.00	292.91	9.13×10^{-2}	1.44×10^{-2}	1.44×10^{-2}	-3.37×10^{-5}	3.31×10^{-3}	-1.14×10^{-1}
10^{-4}	90.0	293.00	291.66	1.34	1.44×10^{-2}	1.48×10^{-2}	-3.95×10^{-4}	3.31×10^{-3}	-1.43×10^{-1}
10^{-3}	90.0	293.00	291.68	1.32	1.44×10^{-2}	1.48×10^{-2}	-3.96×10^{-4}	3.31×10^{-3}	-1.41×10^{-1}
10^{-2}	90.0	293.00	291.68	1.32	1.44×10^{-2}	1.48×10^{-2}	-3.96×10^{-4}	3.31×10^{-3}	-1.40×10^{-1}
10^{-5}	100.0	293.00	294.09	-1.09	1.60×10^{-2}	1.55×10^{-2}	5.23×10^{-4}	3.68×10^{-3}	-9.81×10^{-2}
10^{-4}	100.0	293.00	292.99	1.19×10^{-2}	1.60×10^{-2}	1.60×10^{-2}	-4.71×10^{-6}	3.68×10^{-3}	-1.18×10^{-1}
10^{-3}	100.0	293.00	293.00	1.28×10^{-3}	1.60×10^{-2}	1.60×10^{-2}	-5.14×10^{-7}	3.68×10^{-3}	-1.17×10^{-1}
10^{-2}	100.0	293.00	293.00	1.27×10^{-4}	1.60×10^{-2}	1.60×10^{-2}	-5.77×10^{-8}	3.68×10^{-3}	-1.03×10^{-1}
10^{-5}	100.1	293.00	294.10	-1.10	1.60×10^{-2}	1.55×10^{-2}	5.30×10^{-4}	3.68×10^{-3}	-9.80×10^{-2}
10^{-4}	100.1	293.00	293.00	-3.62×10^{-4}	1.60×10^{-2}	1.60×10^{-2}	1.68×10^{-8}	3.68×10^{-3}	-1.01×10^{-1}
10^{-3}	100.1	293.00	293.01	-1.06×10^{-2}	1.60×10^{-2}	1.60×10^{-2}	4.28×10^{-6}	3.68×10^{-3}	-1.16×10^{-1}
10^{-2}	100.1	293.00	293.01	-1.17×10^{-2}	1.60×10^{-2}	1.60×10^{-2}	4.74×10^{-6}	3.68×10^{-3}	-1.16×10^{-1}

Tab. 1 (Forts.):

flüsse folgen. Die Berücksichtigung der Baro- und Thermodiffusion führt zu veränderten T-, ϱ_1-Profilen und dementsprechend auch zu modifizierten Werten an der Tropfenoberfläche. Die resultierenden Fehler sind für die Absolutwerte von T_r, m_{1r} sicherlich gering; dagegen können sie die auftretenden Differenzen $T-T_r$, m_1-m_{1r} und den Quotienten X_3/X_1 unter Umständen erheblich beeinflussen, wobei aber eine allgemeine Aussage über Richtung und Ausmaß des Fehlers nicht möglich ist.

Der durch die Annahme $X_3=0$ hervorgerufene maximale Fehler bezieht sich auf eine Temperatur von T=293K, die für typische Verhältnisse in Wolken relativ hoch liegt. Hinzu kommt, daß die Wirkung von X_3 der von X_2 entgegengesetzt gerichtet ist, so daß bei gleichzeitiger Vernachlässigung von X_3 und X_2 der gesamte Fehler verringert wird. Wir können daher feststellen, daß im allgemeinen die Verwendung des Fick'schen Diffusionsflusses anstelle der vollständigen Gleichung (8) für J_1 gerechtfertigt ist.

Anhang C

Gleichgewichtsbedingungen an der Tropfenoberfläche

Die Massenänderungsraten eines Tropfens durch Aufnahme von Gasen aus der Umgebung werden entscheidend durch die Werte des Sättigungsdampfdruckes p_{keq} an der Tropfenoberfläche beeinflußt. Zur Bestimmung dieser Größe betrachten wir einen Tropfen, der sich mit der ihn umgebenden Gasphase im Gleichgewicht befindet. Die Überlegungen folgen weitgehend der Arbeit von Herbert (1975), in der Gleichgewichtsbedingungen an einem System von N+1 Gaskomponenten untersucht und auf den Spezialfall der Wasserdampfkondensation angewandt werden. In diesem Kapitel soll darüber hinaus auch der Sättigungsdampfdruck eines Gases, das im Tropfen in idealer Verdünnung vorliegt, wie z.B. SO_2, berechnet werden.

Das betrachtete System besteht aus einer Gasphase (') mit einer inerten Komponente (Index O) und N Komponenten (Index k=1,...N), die von dem Tropfen (") aufgenommen werden können. Zusätzlich enthält der Tropfen eine weitere Substanz (Index N+1), die keinen Wechselwirkungen mit anderen Komponenten oder Phasen unterliegt. Das Gesamtvolumen V=V'+V" sei konstant,und beide Phasen haben dieselbe Temperatur. Außerdem fordern wir, daß in dem Tropfen keine chemischen Reaktionen ablaufen, obwohl diese Annahme nicht der Realität entspricht. Sie ist aber dennoch in diesem Zusammenhang gerechtfertigt, weil wir nicht die chemischen Reaktionen und die daraus folgende Gleichgewichtszusammensetzung des Tropfens untersuchen wollen; für den hier interessierenden Gleichgewichtsdampfdruck sind nur die aktuellen Konzentrationen im Tropfen maßgebend und nicht die Art und Weise, in der sie entstanden sind.

Unter diesen Bedingungen ist die freie Energie

$$F = F(T, V', V'', M_k', M_k'')$$

mit dem vollständigen Differential

$$dF = -S\,dT + dA + \sum_{k=0}^{N+1} \mu_k'\, dM_k' + \sum_{k=0}^{N+1} \mu_k''\, dM_k'' \tag{1}$$

die geeignete thermodynamische Funktion zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes des Systems. Die reversibel geleistete Arbeit dA setzt sich zusammen aus den Anteilen der Volumenarbeit -p'dV' und -p"dV" und der Oberflächenarbeit $\sigma\, d\Omega$":

$$dA = -p'dV' - p''dV'' + \sigma\, d\Omega'' \tag{2}$$

mit $\Omega'' = 4\pi r^2$: Tropfenoberfläche
σ : Oberflächenspannung

Unter Verwendung der Erhaltungsbedingungen

$$\begin{cases} M_0'' = 0, & dM_0'' = 0 \\ M_k = const., & dM_k'' = -dM_k' \\ M_{N+1}' = 0, & dM_{N+1}'' = 0 \\ dV = dV' + dV'' = 0 \end{cases} \tag{3}$$

folgt aus (1) die Gibbs-Gleichung in der Form

$$dF = -S\,dT - (p'' - p' - 2\sigma/r)\,dV'' + \sum_{k=1}^{N} (\mu_k'' - \mu_k')\, dM_k''. \tag{4}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt bei konstanten Werten von T, V, M_k:

$$(dF)_{T,V,M_k} = 0. \tag{5}$$

Aus (4,5) folgen die Bedingungen des mechanischen Gleichgewichtes,

(6) $$p'' - p' - 2\sigma/r = 0 \quad ,$$

und des physico-chemischen Gleichgewichtes,

(7) $$\mu_k'' - \mu_k' = 0 \quad , \quad k = 1, \ldots N \, .$$

Die chemischen Potentiale lauten für die Komponente k in der Gasphase

(8) $$\mu_k'(T, p_k^*) = \mu_k'^{+}(T) + R_k T \ln p_k^*$$

und in der flüssigen Phase

(9) $$\mu_k''(T, p'', n_j'') = \mu_k''^{+}(T, p'') + R_k T \ln n_k'' \delta_k''$$

mit

p_k^* : Fugazität

$\delta_k'' = \delta_k''(p'', n_1'', \ldots, n_{N+1}'')$: Aktivitätskoeffizient

$\mu_k'^{,+}$: chemisches Standardpotential

n_k'' : Molenbruch.

Infinitesimale Änderungen, die das Gleichgewicht nicht stören, müssen folgenden Bedingungen genügen:

(10) $$dp'' - dp' - d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) = 0$$

(11) $$d\left(\frac{\mu_k'' - \mu_k'}{T}\right) = 0$$

Unter Verwendung von (10) und der folgenden Relationen für die Molenbrüche,

(12) $$\sum_{k=1}^{N+1} n_k'' = 1 \quad , \quad n_{N+1}'' = 1 - \sum_{k=1}^{N} n_k'' \, ,$$

erhalten wir (11) in der Form

(13)
$$\begin{cases} \frac{l_k}{T}\, dT - R_k T\, d\ln p_k^* + v_k''\, dp' + v_k''\, d(2\sigma/r) \\ \qquad + \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \mu_k'}{\partial n_j''}\, dn_j'' = 0 \qquad (k = 1, \ldots N) \end{cases}$$

mit $l_k := h_k' - h_k''$: Kondensations- oder Lösungswärme

$v_k^{',''} := \left(\frac{\partial \mu_k^{',''}}{\partial \rho^{',''}}\right)_{T, n_{j\neq 1,\ldots N+1}'}$: partielles spezifisches Volumen

$p_k^* = p_{k\,eq}^*$ im Gleichgewicht.

Gleichung (13) liefert eine Beziehung zwischen den N+4 intensiven Variablen $n_1'', \ldots n_N''$, T, p_k^*, p', r. Gemäß der Phasenregel (Dufour und Defay, 1963) beträgt die Zahl der Freiheitsgrade f des Systems, in dem gekrümmte Oberflächen auftreten,

$$f = N+3,$$

so daß N+3 unabhängige Variable und eine abhängige Variable existieren. Da nach Voraussetzung die Masse der gelösten Substanz M_{N+1}'' konstant ist, läßt sich der Molenbruch n_{N+1}'' als eindeutige Funktion der Tropfengröße darstellen:

(14)
$$n_{N+1}'' = n_{N+1}''(r).$$

Durch diese Zusatzbedingung reduziert sich die Zahl der Freiheitsgrade auf

(15)
$$f = N+2$$

und mit

(16)
$$\begin{cases} n_N'' = 1 - n_{N+1}''(r) - \sum_{k=1}^{N-1} n_k'' \\ \quad = n_k''(r, n_1'', \ldots n_{N-1}'') \end{cases}$$

die Zahl der Variablen auf N+3; in dem letzten Term der linken Seite von (13) ist die Summation auf j=1,...N-1 zu begrenzen.

Unter Verwendung von (9,10,16) läßt sich die Gleichgewichtsbedingung (13) in folgender Form schreiben:

$$(17)\qquad \begin{cases} \frac{l_k}{T}\,dT - R_k T\, d\ln p^*_{keq} + v_k^{''+}\,dp' + v_k^{''+}\,d(2\sigma/r) \\ \qquad + R_k T\, d\ln(n_k'' \delta_k'') = 0 \qquad (k = 1,\dots N) \end{cases}$$

mit $v_k^{''+} := \left(\frac{\partial \mu_k^{''+}}{\partial p'}\right)_{T,\, n_j''}$: spezifisches Standardvolumen

Die Zahl der Variablen in (17) übersteigt die Anzahl der Freiheitsgrade f um 1; als abhängige Variable wählen wir die Sättigungsfugazität p^*_{keq}, die wir aus (17) für zwei verschiedene Modellbedingungen berechnen wollen.

a) Für die Temperaturabhängigkeit von p^*_{keq} folgt unter den Nebenbedingungen

$$(18)\qquad p', r, n_1'', \dots n_{N-1}'' = \text{const.}$$

die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$(19a)\qquad d\ln p^*_{keq} = \frac{l_k}{R_k}\,\frac{dT}{T^2} \qquad (k = 1,\dots N)\,.$$

Im Falle hinreichend kleiner Temperaturdifferenzen $T-T_o$, in denen l_k näherungsweise als konstant angenommen werden kann, läßt sich (19a) integrieren, und wir erhalten

$$(20a)\qquad p^*_{keq}(T) = p^*_{keq}(T_o)\, \exp\left(\frac{l_k}{R_k}\,\frac{T-T_o}{T T_o}\right)\,.$$

Für ideale Gase gehen (19a, 20a) über in

(19b) $$d\ln p'_{keq} = \frac{\ell_k}{R_k}\,\frac{dT}{T^2}$$

(20b) $$p'_{keq}(T) = p'_{keq}(T_0)\,\exp\left(\frac{\ell_k}{R_k}\,\frac{T-T_0}{T\,T_0}\right) .$$

b) Wir wollen nun p^*_{keq} als Funktion des Radius und der Konzentrationen im Tropfen darstellen. Mit den Annahmen

(21a) $$p', T, n''_{j\neq k} = const.$$

und den Randbedingungen

(21b) $$\begin{cases} \lim\limits_{r\to\infty} n''_k\,\delta''_k = n''_{k,ref}\,\delta''_{k,ref} \\ \lim\limits_{r\to\infty} p^*_{keq} = p^*_{keq,ref}(n''_{k,ref}) \end{cases}$$

führt die Integration von (17) von $r=\infty$ bis r unter Verwendung von $v''^+_k \simeq$ const zu

(22) $$\frac{p^*_{keq}(r)}{p^*_{keq,ref}} = \frac{n''_k\,\delta''_k}{n''_{k,ref}\,\delta''_{k,ref}}\;\exp\left(\frac{2\,v''^+_k\,\sigma}{R_k\,T\,r}\right).$$

Der Index "ref" steht für den Referenzzustand; er muß für die jeweils betrachtete Komponente festgelegt werden. Gleichung (22) ist die Köhler-Kelvin-Gleichung in allgemeiner Form für eine beliebige Komponente k.

Wenn wir (22) auf Wasserdampf (k=1) anwenden, bietet sich als Referenzzustand reines Wasser an,

(23) $$\begin{cases} p^*_{1eq,ref} = p^*_{1eq\infty} : \text{Sättigungsfugazität von reinem Wasserdampf über einer ebenen Oberfläche reinen Wassers} \\ n'_{1,ref} = 1 \\ \delta''_{1,ref} = 1 , \end{cases}$$

und wir erhalten

(24a) $$\frac{p_{1eq}^{*}}{p_{1eq\infty}^{*}} = n_1'' \, \delta_1'' \, exp\left(\frac{2 v_1''^{+} \sigma}{R_1 T r}\right).$$

Das spezifische Standardvolumen $v_1''^{+}$ ist gleich dem spezifischen Volumen von reinem Wasser $\overset{o}{v}_1''$.

Wenn wir Wasserdampf als ideales Gas ($p_1^{*}=p_1'$) und den Tropfen als ideale Mischung ($\delta_1''=1$) behandeln, geht (24a) in das Raoult-Gesetz bei gekrümmter Oberfläche über:

(24b) $$\frac{p_{1eq}'}{p_{1eq\infty}'} = n_1'' \, exp\left(\frac{2 \overset{o}{v}_1'' \sigma}{R_1 T}\right)$$

Am Beispiel des Partialgases SO_2 ($k=SO_2$) soll nun die Köhler-Kelvin-Gleichung für ein Gas, das im Tropfen gelöst vorliegt, spezifiziert werden. Die Annahme der reinen Komponente SO_2 als Referenzzustand ist in physikalischer Hinsicht unrealistisch, weil der gelöste Stoff nie in reiner Form vorliegen kann. Die Verwendung von reinem Wasser bedeutet zugleich das Fehlen von gelöstem SO_2, was aber wegen des daraus resultierenden Wertes $n''_{SO_2,ref}=0$ nicht praktikabel ist. Unter der Annahme, daß der Aktivitätskoeffizient $\delta''_{SO_2,ref}$ nur von T, p' und $n''_{SO_2,ref}$ abhängt, gilt bei Vorgabe einer ebenen Oberfläche:

(25) $$\frac{p^{*}_{SO_2 eq,ref}}{n''_{SO_2,ref}\,\delta''_{SO_2,ref}} = C_{SO_2}(T,p')$$

Da die Referenzkonzentration $n''_{SO_2,ref}$ nach ihrer Festlegung als eine Systemkonstante anzusehen ist, kann C_{SO_2} nur noch eine Funktion der Variablen T und p' sein.

Bei Einführung der Sättigungsfugazität über der ebenen Oberfläche einer Lösung mit der Konzentration n''_{SO_2}, $p^{*}_{SO_2 eq,\infty}$, folgt aus (22) in Verbindung mit (25):

(26a) $$p^{*}_{SO_2 eq} = p^{*}_{SO_2 eq\infty}\ exp\left(\frac{2 v^{''+}_{SO_2} \sigma}{R_{SO_2} T r}\right)$$

(27a) mit $$p^{*}_{SO_2 eq\infty} = n^{'}_{SO_2}\ \delta^{'}_{SO_2}\ C_{SO_2}(T, p')$$

Für den Fall, daß das gelöste SO_2 in idealer Verdünnung ($\delta''_{SO_2}=1$) vorliegt und SO_2 als ideales Gas ($p^{*}_{SO_2}=p'_{SO_2}$) angesehen werden kann, gehen (26a, 27a) über in

(26b) $$p'_{SO_2 eq} = p_{SO_2 eq\infty}\ exp\left(\frac{2 v^{''+}_{SO_2} \sigma}{R_{SO_2} T r}\right)$$

(27b) mit $$p'_{SO_2 eq\infty} = n''_{SO_2}\ C_{SO_2}(T, p')\ .$$

Gleichung (27b) ist das Henry-Gesetz +), das in der Literatur meist in folgender Formulierung angegeben wird:

(28) $$p_{SO_2 eq\infty} = \frac{[SO_2]}{H_S}$$

mit $$[SO_2] = \frac{N''_{SO_2}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{n''_{SO_2}}{\frac{4}{3}\pi r^3} \sum_{k=1}^{N+1} N_k''$$

: Konzentration von gelöstem SO_2 im Tropfen in Mol/l

N_k'' : Molzahl

$H_S = H_S(T, p')$: Henry-Konstante für SO_2 in wäßriger Lösung

---

+) In der physikalischen Chemie wird das Henry-Gesetz üblicherweise direkt aus der Gleichgewichtsbedingung (7) für ideale Gase in idealer Mischung und für ideal verdünnte Lösungen abgeleitet (z.B. Levine, 1979); aus (7,8,9) folgt

$$0 = \mu''_{SO_2} - \mu'_{SO_2} = \mu^{''+}_{SO_2}(T, p') - \mu^{'}_{SO_2}(T, p') + R_{SO_2} T\ ln\left(n''_{SO_2} / p'_{SO_2 eq}\right)$$

und hieraus

$$p'_{SO_2 eq} = n''_{SO_2}\ exp\left(\frac{\mu^{''+}_{SO_2}(T, p') - \mu^{'+}_{SO_2}(T)}{R_{SO_2} T}\right),$$

wobei $exp((\mu^{''+}_{SO_2} - \mu^{'+}_{SO_2})/R_{SO_2}T)$ nur eine Funktion von p', T ist und unter den entsprechenden Annahmen in (27b) mit $C_{SO_2}(T, p')$ identifiziert werden kann.

Die Henry-Konstante beträgt H_s=1.24Mol/(l atm) bei T=298K, p=1atm (Beilke et al., 1975).

Strenggenommen ist das Henry-Gesetz (28) nur auf solche Gase anwendbar, die in der vorliegenden Lösung nicht reagieren. Unter bestimmten Voraussetzungen kann das Absorptionsverhalten eines reagierenden Gases aber mathematisch in derselben Weise wie das eines nichtreagierenden Gases beschrieben werden: Die chemischen Reaktionen des gelösten Gases müssen umkehrbar sein, und die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit muß klein sein im Vergleich zu der Zeitskala der physikalischen Prozesse. Diese Bedingungen werden durch die Annahme der Gleichgewichtsbeziehungen (II-3.2.4,6) gewährleistet (Hales, 1978), solange Sulfat-Komponenten außer acht bleiben. Darüberhinaus wurde in Bezug auf den Bildungsmechanismus von Sulfaten angenommen, daß sie nur geringe Abweichungen vom Henry-Gesetz verursachen.

Bei der Bestimmung des Sättigungsdampfdruckes in Abhängigkeit der Konzentration von gelöstem SO_2 ist zu beachten, daß im Tropfen HSO_3^--Ionen gebildet werden. In das Henry-Gesetz (28) geht die aktuelle Konzentration der chemischen Komponente ein, die auch in der Gasphase auftritt (Levine, 1979); der Sättigungsdampfdruck p_{SO_2eq} ist daher proportional zu dem Wert $[SO_2]$, der sich unter Berücksichtigung des Dissoziationsgleichgewichtes zwischen gelöstem SO_2 und HSO_3^- ergibt.

Anhang D:

Lösung des prognostischen Gleichungssystems aus § II-4.3.1

Die analytische Berechnung von $\dot{m}_{SO_2}$ und $[H^+]$ als Funktion der Zeit in § II-4.3.1 erfordert die Lösung des Gleichungssystems

(1a) $$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{1}{1+(2[H^+]-[Y^-])/k_1} \frac{3}{4\pi r^3 \bar{m}_{SO_2}} \dot{m}_{SO_2}$$

(2) $$\dot{m}_{SO_2} = 4\pi r D_{SO_2} \alpha_{SO_2} \left(\varrho_{SO_2} - \gamma \frac{[H^+]([H^+]-[Y^-])}{R_{SO_2} T H_S k_1}\right);$$

dies ist aber in der vorliegenden Form von (1a) nicht möglich. Der Faktor $1+(2[H^+]-[Y^-])k_1^{-1}$ kann für typische atmosphärische Bedingungen (vgl. § II-4.1) abgeschätzt werden. Aus der Ungleichung

(3) $$\frac{2[H^+]-[Y^-]}{k_1} \leq \frac{2[H^+]}{k_1}$$

folgt für nicht zu saure Lösungen

(4) $$\frac{2[H^+]}{k_1} \leq 0.1 \qquad \text{für } pH \geq 3 .$$

Das bedeutet, daß wir im Fall $pH \geq 3$ den Term $(2[H^+]-[Y^-])k_1^{-1}$ mit hinreichender Genauigkeit gegenüber 1 vernachlässigen können, und anstelle von (1a) und (2) folgt die integrierbare Differentialgleichung

(1b) $$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{3}{r^2 \bar{m}_{SO_2}} D_{SO_2} \alpha_{SO_2} \left\{\varrho_{SO_2} - \gamma \frac{[H^+]([H^+]-[Y^-])}{R_{SO_2} T H_S k_1}\right\}.$$

Die Bildung von HSO_3^- erfolgt für $pH \geq 3$ so rasch, daß das gelöste SO_2 nur in geringer Konzentration vorliegt. Die Vernachlässigung des Ausdruckes $(2[H^+]-[Y^-])k_1^{-1}$ im Nenner von (1a) ist aber keineswegs gleichbedeutend mit der Annahme $[SO_2]=0$ und $k_1=\infty$ wie in § II-4.2; denn der

Prozeß der Lösung und die anschließende Dissoziation von SO_2 werden in diesem Modell explizit behandelt, was man formal am Auftreten der Konstanten H_s und k_1 in (1b), (2) erkennt. Die Abschätzung (4) für den Nenner liefert aber keine Aussage über den Einfluß von gelöstem SO_2 auf die Differenz

$$\varrho_{SO_2} - \frac{\gamma}{R_{SO_2} T H_S k_1} [H^+]([H^+] - [\gamma^-]) \; .$$

Gl. (1b) ist eine allgemeine Riccati'sche Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten (siehe Kamke, 1977):

(5) $$\frac{d[H^+]}{dt} = a_0 + a_1 [H^+] + a_2 [H^+]^2$$

mit

$$a_0 := \frac{3}{r^2 \bar{m}_{SO_2}} D_{SO_2} \alpha_{SO_2} \varrho_{SO_2}$$

$$a_1 := \frac{3}{r^2 \bar{m}_{SO_2}} D_{SO_2} \alpha_{SO_2} [\gamma^-] \frac{\gamma}{R_{SO_2} T H_S k_1}$$

$$a_2 := \frac{-3}{r^2 \bar{m}_{SO_2}} D_{SO_2} \alpha_{SO_2} \frac{\gamma}{R_{SO_2} T H_S k_1} \; .$$

Durch die Substitution

(6) $$u = [H^+] - \frac{a_1}{2 a_2}$$

geht (5) über in eine spezielle Riccati'sche Differentialgleichung mit getrennten Variablen:

(7) $$\frac{du}{dt} + b_1 u^2 = b_2$$

mit

$$b_1 = -a_2$$

$$b_2 = a_0 - \frac{a_1^2}{2 a_2} \; .$$

Die Lösung von (7) lautet:

$$(8)\qquad u = \begin{cases} u_0 + b_2 (t - t_0) & b_1 = 0 \\ \dfrac{u_0}{1 + b_1 u_0 (t - t_0)} & b_2 = 0 \\ \dfrac{u_0 \sqrt{b_1 b_2} + b_2 \, tgh\left(\sqrt{b_1 b_2}\,(t - t_0)\right)}{\sqrt{b_1 b_2} + b_1 u_0 \, tgh\left(\sqrt{b_1 b_2}\,(t - t_0)\right)} & b_1 b_2 > 0 \\ \dfrac{u_0 \sqrt{-b_1 b_2} + b_2 \, tg\left(\sqrt{-b_1 b_2}\,(t - t_0)\right)}{\sqrt{-b_1 b_2} + b_1 u_0 \, tg\left(\sqrt{-b_1 b_2}\,(t - t_0)\right)} & b_1 b_2 < 0. \end{cases}$$

Aus (8) folgt unter Verwendung von (6) und der Anfangsbedingung $[H^+]_0$ die gesuchte H^+-Konzentration als Funktion der Zeit:

$$(9a)\qquad [H^+] = \frac{[Y^-]}{2} + \frac{1}{a} \, \frac{([H^+]_0 - [Y^-]/2)\, a + tgh\left(\xi (t - t_0)\right)}{1 + a\,([H^+]_0 - [Y^-]/2)\, tgh\left(\xi (t - t_0)\right)}$$

für $b_1 b_2 > 0$ mit

$$a := \left(\frac{\gamma / (R_{SO_2} T H_S k_1)}{\gamma [Y^-]^2 / (4 R_{SO_2} T H_S k_1) + \varrho_{SO_2}} \right)^{1/2}$$

$$\xi := \frac{3 D_{SO_2} \alpha_{SO_2}}{r^2 \overline{m}_{SO_2}} \left\{ \frac{\gamma}{R_{SO_2} T H_S k_1} \left(\frac{\gamma [Y^-]^2}{4 R_{SO_2} T H_S k_1} + \varrho_{SO_2} \right) \right\}^{1/2},$$

$$(9b)\qquad [H^+] = \frac{[H^+]_0}{1 + \dfrac{3 D_{SO_2}}{r^2 \overline{m}_{SO_2}} \dfrac{\gamma}{R_{SO_2} T H_S k_1} [H^+]_0 (t - t_0)}$$

für $b_2 = 0$, was aber nur bei $\varrho_{SO_2} = 0$ und gleichzeitig $[Y^-] = 0$ erfüllt ist.

Für den Fall $b_1=0$ lautet die Lösung

(9c) $$[H^+] = [H^+]_0 + \frac{3 D_{SO_2} \alpha_{SO_2}}{r^2 \bar{m}_{SO_2}} \varrho_{SO_2} (t - t_0) ;$$

sie entspricht der Annahme $k_1=\infty$, also den Überlegungen aus § II-4.2 mit der Nebenbedingung ϱ_{SO_2}=const. und soll hier nicht behandelt werden. Ein negatives Produkt $b_1 b_2$ kann in diesem Modell niemals auftreten.

Für praktische Untersuchungen zur SO_2-Absorption kommt allein der Lösung (9a) eine wichtige Bedeutung zu.

Anhang E

Interpretation der Kondensation als Koagulationsprozeß

§ 1 Allgemeine Überlegungen und Annahmen

Ausgehend von der Definition des sog. collection-Kernels für die Koagulation zwischen einem Tropfen und beliebigen Teilchen soll der Spezialfall behandelt werden, daß die Teilchen Wasserdampfmoleküle sind. +) Bei der Aufnahme von Wasserdampf durch Tropfen handelt es sich um einen Kondensationsprozeß. Die hierdurch verursachte Massenwachstumsrate $\dot{m}$ des Tropfens der Masse m läßt sich aus der Theorie der irreversiblen Prozesse (siehe § I-2) sowie aus der Theorie der diffusiven und gaskinetischen Transportprozesse (siehe Anhang A) in Abhängigkeit der den Tropfen und dessen Umgebung charakterisierenden Zustandsgrößen bestimmen.

Die Wirkung der Massenänderung auf die zeitliche Entwicklung des Tropfenspektrums wird in der kinetischen Bilanzgleichung (III-1.6) durch den Divergenzausdruck $\partial f\dot{m}/\partial m$ beschrieben. In den folgenden Überlegungen wird der Kondensationsprozeß analog zu einem Koagulationsvorgang, der in (III-1.6) durch den Erzeugungsterm σ_f repräsentiert wird, behandelt, und es soll gezeigt werden, daß die beiden resultierenden Formen der kinetischen Bilanzgleichung einander äquivalent sind.

Bei den Überlegungen ist jedoch zu beachten, daß die Kondensation als Phasenumwandlung ein makroskopischer Prozeß ist, bei dem die beteiligten Phasen jeweils aus hinreichend vielen Molekülen bestehen, die eine kontinuierliche Be-

---

+) Die folgenden Überlegungen lassen sich auf jedes andere Gas, das in den Tropfen eindringen kann, übertragen.

schreibung der Zustände ermöglichen; das Verhalten einzelner Moleküle ist hierbei unerheblich. Bei der Behandlung der Koagulation wird dagegen das System unter mikrophysikalischen Gesichtspunkten betrachtet, indem man einzelne Teilchen untersucht. Auch wenn es sich dabei um (Wasserdampf-) Moleküle handelt, ist die Gesamtheit der Teilchen keine homogene Phase, sondern ein diskontinuierliches System. Diese Diskrepanz wird daran ersichtlich, daß sich in der mikrophysikalischen Betrachtungsweise die Masse zweier verschieden großer Tropfen immer um ein Vielfaches der Masse eines Wassermoleküls m_{Mol} unterscheidet; das Tropfenspektrum ist dann im Gegensatz zur makroskopischen Betrachtungsweise eine diskontinuierliche Funktion. Die Analogiebetrachtung erfordert daher die Annahme, daß $\Delta m = m_{Mol}$ im Vergleich zu der Tropfenmasse m so klein ist, daß der Grenzübergang

$$\lim_{\Delta m \to m_{Mol}} \frac{g(m+\Delta m) - g(m)}{\Delta m} = \frac{\partial g}{\partial m} \tag{1.1}$$

für eine beliebige Funktion g(m) ausführbar ist und der Differentialquotient $\partial g/\partial m$ existiert.

Die Koagulation eines Tropfens mit (hinreichend vielen) Wasserdampfmolekülen läßt sich also lediglich als Kondensation interpretieren, wobei die analoge Behandlung durch die daraus folgenden Ergebnisse gerechtfertigt wird.

§ 2 Der Kernel für die Koagulation eines Tropfens mit Wasserdampfmolekülen

Der collection-Kernel $K(m_i,m_k)$ gibt ein effektives Kollisionsvolumen pro Zeiteinheit für die Koagulation von Teilchen der Massen m_i, m_k an. Diese symmetrische Funktion ist definiert als Summe der Quotienten aus den auf die gesamte Oberfläche des einen Teilchens auftreffenden Flusses der anderen Teilchensorte und der Zahl der im Außenraum pro Volumeneinheit vorhandenen Teilchen dieser Sorte. +) Bei der Behandlung der Koagulation zwischen Partikeln der Masse $m_k=m_p$ und Wassertropfen ($m_i=m$) ist der Anteil des Tropfenflusses an dem collection-Kernel $K(m,m_p)$ vernachlässigbar gering und es gilt (Herbert, 1982):

$$K(m,m_p) \approx \frac{J_p}{N_p} \tag{2.1}$$

mit J_p: Partikelfluß auf den Tropfen der Masse m
N_p: Zahl der Partikel im Außenraum pro Volumeneinheit

In diesem § soll der Kernel für die Koagulation des Tropfens speziell mit Wasserdampfmolekülen der Masse m_{Mol} bestimmt werden ; aus (2.1) folgt

$$K(m,m_{Mol}) = \frac{J_{Mol}}{N_{Mol}} \quad , \tag{2.2}$$

worin J_{Mol} mit dem Massenfluß von Wasserdampf J_1 zum Tropfen über die Relation

$$J_1 = J_{Mol}\, m_{Mol} \tag{2.3}$$

verknüpft ist. Der Wasserdampffluß, der durch die Oberfläche in den Tropfen eindringt, ändert die Tropfenmasse und

---

+) Diese Definition ist äquivalent zu der Darstellung des Kernels nach Drake (1972).

ist daher gleich dessen Wachstumsrate $\dot{m}$,

$$J_1 = \dot{m} \quad , \tag{2.4}$$

die nach (I-3.1.8) bestimmt ist. Die Zahl der Wasserdampfmoleküle im Außenraum läßt sich aus der Partialdichte ϱ_1 gemäß

$$\varrho_1 = m_{Mol}\, N_{Mol} \tag{2.5}$$

berechnen. Aus den letzten vier Beziehungen erhalten wir folgende Bestimmungsgleichung für den Kernel,

$$K(m, m_{Mol}) = \frac{\dot{m}}{\varrho_1} \quad , \tag{2.6}$$

oder bei Verwendung der Wachstumsgleichung in der Form (A-2.1.14)

$$K(m, m_{Mol}) = -\frac{4\pi r D_1 f_V \alpha_1}{1+H}\, \frac{p_{1eq}}{p_1}\, (1 - e^{-a_{21}/R_1 T}). \tag{2.7}$$

Diese Gleichungen verdeutlichen einen wesentlichen Unterschied zwischen der Koagulation eines Tropfens mit Partikeln im herkömmlichen Sinn und der Koagulation mit Gasmolekülen. Aufgenommene Partikel können den Tropfen nicht mehr verlassen; der Partikelfluß zum Tropfen ist daher positiv-definit, woraus nach (2.1) $K(m,m_p) \gg 0$ folgt. Anders ist die Situation, wenn Wasserdampfmoleküle anstelle von Aerosolpartikel betrachtet werden. In diesem Fall kann der Tropfen Wasserdampf aufnehmen und kondensieren oder aber Wasserdampf abgeben und verdunsten. Dem Vorzeichen von $\dot{m}$ entsprechend kann dann der collection-Kernel $K(m,m_{Mol})$ positive und negative Werte annehmen.

§ 3 Anwendung in der kinetischen Bilanzgleichung

Die zeitliche Änderung des Tropfenspektrums f(m) durch Koagulation mit Partikeln m_p, die der Verteilungsfunktion $f_p(m_p)$ genügen, lautet

$$(3.1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial f(m,t)}{\partial t} = \alpha \displaystyle\int_{m_p=0}^{m} k(m-m_p, m_p)\, f_p(m_p)\, f(m-m_p)\, dm_p \\ \qquad\qquad - \displaystyle\int_{m_p=0}^{\infty} k(m, m_p)\, f_p(m_p)\, f(m)\, dm_p \,, \end{cases}$$

wobei die rechte Seite allgemein den Gewinn- und Verlustterm $\sigma_f(m)$ in (III-1.6) durch Koagulation repräsentiert (Pruppacher und Klett, 1978). In (3.1) beschreibt das erste Integral den Gewinn von Tropfen der Masse m aufgrund von Koagulation eines Tropfens der Masse $m-m_p$ mit einer Partikel der Masse m_p, das zweite Integral den Verlust durch Koagulation eines Tropfens m mit einem beliebigen Teilchen. Der Faktor α ist abhängig von der Art der Partikel. Wenn es sich um Tropfen-Tropfen-Kollisionen handelt, ist $\alpha = 1/2$, weil zwei Tropfen nur einmal miteinander koagulieren können; für Tropfen-Partikel-Kollisionen hingegen ist $\alpha = 1$.

Im Falle von Wasserdampfmolekülen ist $f_p(m_p)$ durch ein monodisperses Größenspektrum zu ersetzen,

$$(3.2)\qquad f(m_{Mol}) = N_{Mol}\, \delta(m_p - m_{Mol}),$$

wobei δ: Dirac-Delta-Funktion. Mit (3.2) ist das Integral in (3.1) unmittelbar berechenbar, und es ergibt sich:

$$(3.3)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial f}{\partial t} = K(m - m_{Mol}, m_{Mol})\, f(m - m_{Mol})\, N_{Mol} \\ \qquad\qquad - K(m, m_{Mol})\, f(m)\, N_{Mol} \,. \end{cases}$$

Bei Verwendung des Kernels nach (2.5) erhalten wir die Beziehung

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{m(m-m_{Mol})f(m-m_{Mol}) - \dot{m}(m)f(m)}{m_{Mol}} \quad . \tag{3.4}$$

Offensichtlich erfüllt die rechte Seite in (3.4) die Grenzwertbedingung (1.1) zufolge der Voraussetzung, daß mit $m_{Mol} \ll m$ $f(m)$ wie eine kontinuierliche Funktion zu behandeln ist (vgl. § 1). Somit ist

$$\frac{\dot{m}(m-m_{Mol})f(m-m_{Mol}) - \dot{m}(m)f(m)}{m_{Mol}} = -\frac{\partial(f\dot{m})}{\partial m} \quad . \tag{3.5}$$

Hieraus folgt die spektrale Kondensationsgleichung in der Form (III-1.7),

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f\dot{m}}{\partial m} \quad , \tag{3.6}$$

sowie die Identität zwischen dem Gewinn- und Verlustterm durch Kondensation, $\sigma_{f,Kond}$, und dem Divergenzausdruck $-\partial f\dot{m}/\partial m$,

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{f,Kond} &= K(m-m_{Mol}, m_{Mol}) N_{Mol} f(m-m_{Mol}) \\ &\quad - K(m, m_{Mol}) N_{Mol} f(m) \\ &\equiv -\frac{\partial f\dot{m}}{\partial m} \quad . \end{aligned} \right. \tag{3.7}$$

Damit ist gezeigt, daß die Wasserdampfkondensation formal auch als ein Koagulationsprozeß behandelt werden kann.

DANKSAGUNG

Ich danke Herrn Prof. Dr. F. Herbert für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Diskussionen während ihrer Anfertigung.

Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage DEC 1091 des Hochschulrechenzentrums der Universität Frankfurt durchgeführt.

LEBENSLAUF

Name:	Ulrike Wacker
Geboren:	24. Juni 1954 in Neuwied
Eltern:	Wilhelm Wacker Ingeborg Wacker geb. Heckenhahn
Ostern 1960 - 31.12.1961	Volksschule Wollendorf (heute Neuwied 12)
1.1.1962 - Ostern 1965	Pestalozzi-Schule Neuwied (Wiederholung des 3. Schuljahres aus Krankheitsgründen)
Ostern 1965 - 17.5.1973	Staatliches Rhein-Wied-Gymnasium Neuwied Abschluß: Abitur
WS 1973/74 - SS 1974	Studium der Rechtswissenschaften an der Universität Bonn
WS 1974/75 - WS 1979/80	Studium der Meteorologie und Physik an der Universität Bonn
29.7.1976	Diplom-Vorprüfung im Fach Meteorologie
14.1.1977	Diplom-Vorprüfung im Fach Physik
16.11.1979	Diplom-Hauptprüfung im Fach Meteorologie Betreuer der Diplomarbeit: Prof. Dr. H. Flohn
seit 16.2.1980	Wissenschaftliche Mitarbeiterin von Prof. Dr. F. Herbert am Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt am Main

Druck:
ad-copy
Küsthardtstraße 3
3200 Hildesheim
Tel. 0 51 21 / 133 266